

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents  
 United States Patent and Trademark  
 Office  
 Box PCT  
 Washington, D.C.20231  
 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 14 janvier 2000 (14.01.00)	Destinataire:  Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE
Demande internationale no PCT/FR99/01272	Référence du dossier du déposant ou du mandataire CC/mv-AM1345
Date du dépôt international (jour/mois/année) 31 mai 1999 (31.05.99)	Date de priorité (jour/mois/année) 03 juin 1998 (03.06.98)
Déposant  BOUTILLIER, Jean-Marc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

03 décembre 1999 (03.12.99)

dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

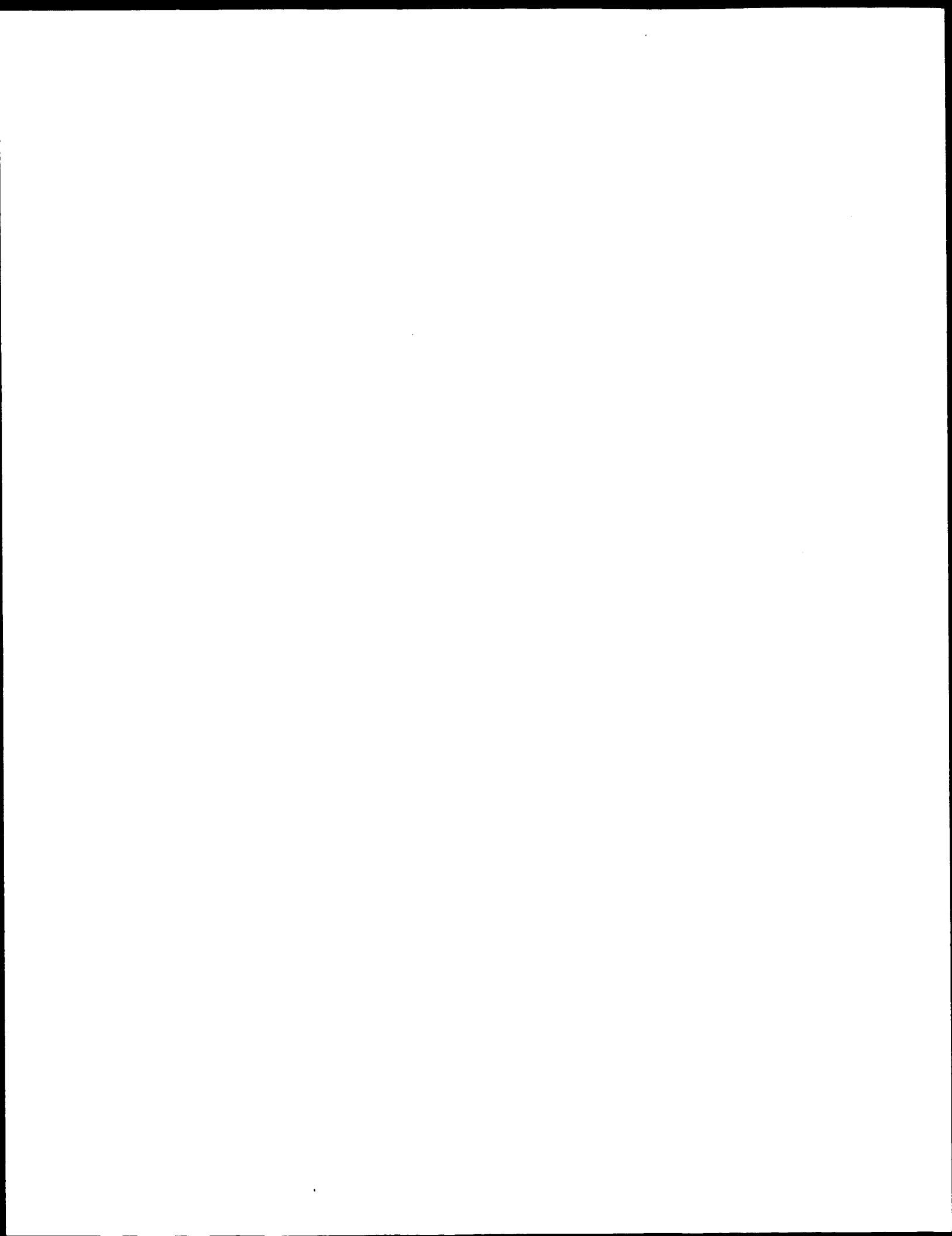
\_\_\_\_\_

2. L'élection  a été faite

n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse  no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé  Jean-Marie McAdams  no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	--



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)

Date d'expédition (jour/mois/année)  
16 août 2000 (16.08.00)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

COLOMBIER, Christian  
Atofina  
DCRD/DPI  
Cours Michelet  
La Défense 10  
F-92091 Paris La Défense Cedex  
FRANCE

Référence du dossier du déposant ou du mandataire  
CC/mv-AM1345

## NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale no  
PCT/FR99/01272

Date du dépôt international (jour/mois/année)  
31 mai 1999 (31.05.99)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

le déposant     l'inventeur     le mandataire     le représentant commun

Nom et adresse

COLOMBIER, Christian  
Elf Stochem S.A.  
DCRD/DPI  
Cours Michelet  
La Défense 10  
F-92091 Paris La Défense Cedex  
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
no de téléphone 01.49.00.73.61	
no de télécopieur 33.1.49.00.80.87	
no de télémprimeur	

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

la personne     le nom     l'adresse     la nationalité     le domicile

Nom et adresse

COLOMBIER, Christian  
Atofina  
DCRD/DPI  
Cours Michelet  
La Défense 10  
F-92091 Paris La Défense Cedex  
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
no de téléphone 01.49.00.73.61	
no de télécopieur 33.1.49.00.80.87	
no de télémprimeur	

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

4. Une copie de cette notification a été envoyée:

<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input type="checkbox"/> aux offices désignés concernés
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés
<input checked="" type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse  no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé:  Sean Taylor  no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---



# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## **NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT D'UN CHANGEMENT**

(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)

Date d'expédition (jour/mois/année) 16 août 2000 (16.08.00)	FRANCE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire CC/mv-AM1345	<b>NOTIFICATION IMPORTANTE</b>
Demande internationale no PCT/FR99/01272	Date du dépôt international (jour/mois/année) 31 mai 1999 (31.05.99)

- 1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:**

le déposant       l'inventeur       le mandataire       le représentant commun

Nom et adresse	Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
ELF ATOCHEM S.A.	FR	FR
4/8, cours Michelet		no de téléphone
F-92800 Puteaux		no de télecopieur
FRANCE		no de téléimprimeur

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

la personne       le nom       l'adresse       la nationalité       le domicile

Nom et adresse	Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
ATOFINA	FR	FR
4/8, cours Michelet		no de téléphone
F-92800 Puteaux		no de télecopieur
FRANCE		no de télécopieur
		no de télémémo

- ### **3. Observations complémentaires, le cas échéant:**

- 4. Une copie de cette notification a été envoyée:**

à l'office récepteur

à l'administration chargée de la recherche internationale

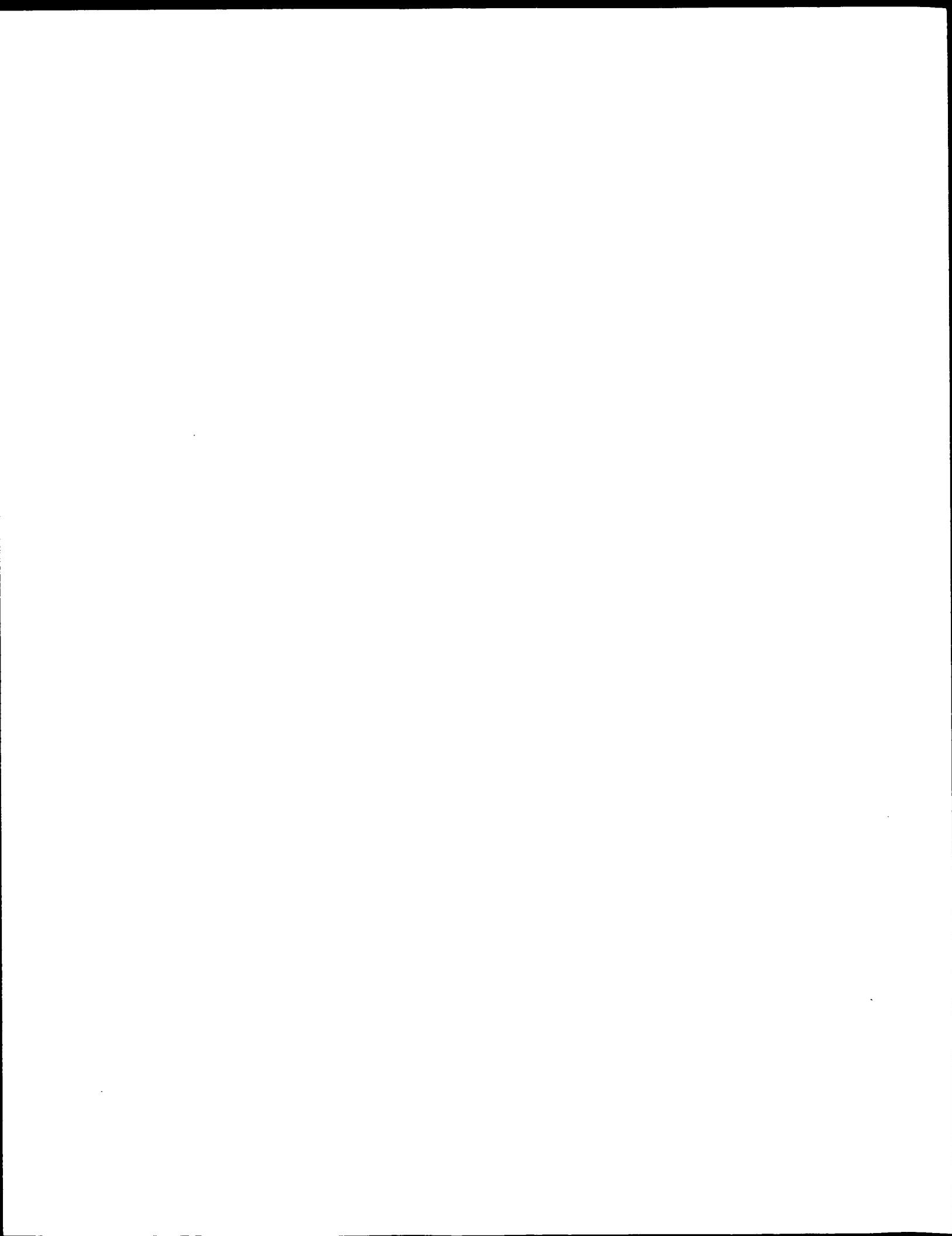
à l'administration chargée de l'examen préliminaire international

aux offices désignés concernés

aux offices élus concernés

autre destinataire:

<p><b>Bureau international de l'OMPI</b>  <b>34, chemin des Colombettes</b>  <b>1211 Genève 20, Suisse</b></p> <p>no de télecopieur (41-22) 740.14.35</p>	<p>Fonctionnaire autorisé:</p> <p><b>Sean Taylor</b></p> <p>no de téléphone (41-22) 338.83.38</p>
---	---





## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :  C12N 15/86, C07K 14/025		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/46693  (43) Date de publication internationale: 11 décembre 1997 (11.12.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00962  (22) Date de dépôt international: 3 juin 1997 (03.06.97)		(81) Etats désignés: AU, CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>	
(30) Données relatives à la priorité: 96/07174 4 juin 1996 (04.06.96) FR			
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): PASTEUR MERIEUX SERUMS ET VACCINS [FR/FR]; 58, avenue Leclerc, F-69007 Lyon (FR).			
(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant ( <i>US seulement</i> ): BLOCH, Marie-Aline [FR/FR]; 134, rue Edmond Locard, F-69005 Lyon (FR).			
(74) Mandataire: AYROLES, Marie-Pauline; Pasteur Mérieux Sérum et Vaccins, Direction de la Propriété Intellectuelle, 58, avenue Leclerc, F-69007 Lyon (FR).			

(54) Title: VIRUS-LIKE PARTICLES USEFUL AS A VECTOR FOR DELIVERING NUCLEIC ACID

(54) Titre: PSEUDO-PARTICULES VIRALES UTILES EN TANT QUE VECTEUR DE DELIVRANCE D'ACIDE NUCLEIQUE

**(57) Abstract**

The invention discloses a non-infectious virus-like particle (VLP) comprising (i) a capsid defining an internal space and constituted at least by all or part of the L1 protein and optionally all or part of the E2 protein of a papillomavirus, and, (ii) a nucleic acid molecule contained in the said internal space; the nucleic acid molecule comprising a region coding for a protein of interest, in particular an antigen or a cytokin. Such VLP's can be administered *in vivo* and are particularly useful for vaccinal purposes in therapy or for prevention against all kinds of cancerous conditions or infections.

**(57) Abrégé**

L'invention a pour objet une pseudo-particule virale (VLP) non-infectieuse qui comprend (i) une capside délimitant un espace interne et constituée au moins par tout ou partie de la protéine L1 et éventuellement tout ou partie de la protéine E2 d'un papillomavirus, et (ii) une molécule d'acide nucléique contenue dans ledit espace interne; la molécule d'acide nucléique comportant une région codant pour une protéine d'intérêt, notamment un antigène ou une cytokine. De telles VLPs peuvent être administrées *in vivo* et sont notamment utiles à des fins vaccinales en thérapie ou en prévention à l'encontre de toutes espèces d'infections ou d'états cancéreux.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Pseudoparticules virales utiles en tant que vecteur de délivrance d'acide nucléique

L'invention a pour objet de nouveaux vecteurs de délivrance de matériel génétique pour usage *i.a.* en thérapie génique, en immunothérapie ou à titre de vaccin thérapeutique ou prophylactique.

Chez un vertébré, le transfert de matériel génétique, quel que soit son utilité finale, peut être réalisé selon divers modes opératoires qui, pour les plus connus, sont (i) le transfert par vecteurs viraux, (ii) le transfert *via* une encapsulation dans des liposomes ou équivalents, (iii) le transfert médié par des agents facilitants tels que les lipides cationiques, les billes d'or ou le phosphate de calcium et (iv) le transfert par simple injection d'ADN nu, c'est-à-dire dépourvu de tout autre élément pouvant entrer en interaction ou en coopération avec l'ADN afin d'en promouvoir le transfert.

Chaque méthode est d'application générale ; cependant, une méthode plutôt qu'une autre peut apparaître plus appropriée en fonction de divers facteurs, tels que le type de matériel à transférer, le lieu où l'expression de ce matériel est recherchée, la permanence ou le caractère transitoire de l'expression.

Par exemple, si il s'agit de corriger une déficience génétique chez un individu, on peut songer à préférer un mode de transfert intégratif mettant en jeu des vecteurs viraux dérivés des rétrovirus.

Dans d'autres cas, par exemple dans le traitement des cancers, on favorisera une expression transitoire et ciblée au lieu de la tumeur. A cette fin, des vecteurs viraux tels que les vecteurs vaccine sont particulièrement appropriés.

Pour ce qui est des traitements vaccinaux, les vecteurs vaccine, les liposomes ou même l'ADN nu peuvent convenir. Ces derniers seront préférés aux vecteurs rétroviraux, en particulier pour la vaccination préventive.

On a maintenant découvert que les capsides des papillomavirus peuvent être reconstituées *in vitro*, en présence d'ADN ou d'ARN hétérologue, et que ce matériel génétique s'y trouvait efficacement encapsulé. Ainsi les capsides, communément appelées VLPs pour virus-like particles, peuvent servir à titre de véhicule de transfert de matériel génétique, avec des applications diverses.

Les papillomavirus sont de petits virus à ADN, non-enveloppés de structure icosaèdrique. Leur génome code pour jusqu'à huit protéines précoces et deux protéines tardives. Les cadres de lecture ouverts sont répertoriés de E1 à E7 sans oublier L1 et L2. Les gènes précoces (E pour early) sont associés aux fonctions de réPLICATION virale et de transformation cellulaire. Les capsides des papillomavirus sont constituées des deux protéines L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> (L pour late proteins ou protéines tardives) ; L<sub>1</sub> étant le constituant majeur. Une information détaillée peut être trouvée dans Virology, Second Ed. by B.N. Fields, Raven Press (1990).

Des VLPs imitant en tout point les capsides des virions natifs peuvent être obtenus par expression recombinante soit de L<sub>1</sub> seulement, soit de L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub>, dans le système vaccine (Hagensee et al, J. Virol. (1993) 67 : 315) ou dans le système baculovirus (Kirnbauer et al, PNAS (1992) 89 : 12180 ; Kirnbauer et al, J. Virol. (1993) 67 : 6929 ; Rose et al, J. Virol. (1993) 67 : 1936 ; Le Cann et al, FEMS Microbiol. Lett. (1994) 117 : 269).

Dans la mesure où ces VLPs adoptent une conformation native et réagissent avec des anticorps neutralisants connus pour reconnaître des épitopes conformationnels présents chez les virions natifs, il a déjà été suggéré d'utiliser ces VLPs en tant que vaccin à l'encontre des infections à papillomavirus (WO 94/5792).

De nombreuses espèces animales, y compris les humains sont sujettes à des infections à papillomavirus. Ces agents infectieux sont spécifiques du groupe qu'ils infectent. Ainsi on distingue entre autres, les papillomavirus bovins et les papillomavirus humains (HPV). Chez les humains, différents types d'HPV sont à l'origine de maladies diverses. Les types 1, 2, 3, 4, 7, 10, et 26 - 29 sont la cause de verrues bénignes. Les types 5, 8, 9, 12, 14, 15, 17, 19 -25, 36, et 46 - 50 peuvent induire des lésions chez les individus déficients du point de vue immunologique. Les types 6, 11, 34, 39, 41 - 44 et 51 - 55 sont responsables des dysplasies ou des condylomes non malins des muqueuses génitale et respiratoire ; dans de rares cas, certains de ces types peuvent se retrouver dans des carcinomes invasifs. Enfin les types 16 et 18 et dans une moindre mesure 31, 33, 35 et 45, provoquent des dysplasies épithéliales de la muqueuse génitale et sont très largement associés à la majorité des carcinomes invasifs.

35

La présente invention propose quant à elle, des pseudo-particules virales (VLPs) de papillomavirus non-infectieuses qui comprennent une capsule délimitant un espace interne et une molécule d'acide nucléique contenu dans cet espace interne ; la molécule

d'acide nucléique étant différente du génome d'un papillomavirus au moins en ce qu'elle est dépourvue de tout ou partie des régions dudit génome codant pour les protéines tardives de type sauvage.

5        Aux fins de la présente invention, la capsidé est principalement formée par tout ou partie d'une protéine L1 ou par tout ou partie d'une protéine L1 et tout ou partie d'une protéine L2. Par souci de simplicité, on se bornera dans la suite du texte à ne parler que de protéine L1 ou L2 pour désigner les protéines entières ainsi que leurs fragments. On peut aussi prévoir qu'il y aura plusieurs protéines L1 ou L2, provenant de 10 types différents.

Parmi les types de HPV dont peuvent être issues les protéines L1 et L2, on cite notamment les types 1, 6, 10, 11, 16, 18, 31, 33, 35 ou 45

15       Lorsque les protéines proviennent d'un HPV-16, -18, -33 ou 35 ou de tout autre HPV pouvant induire un carcinome invasif, il est préférable que la séquence de la protéine L1 en usage aux fins de l'invention soit identique à celle de la protéine L1 qui est présente chez le papillomavirus lorsque ce dernier est initialement isolé à partir d'une lésion bénigne (*e.g.* condyloma acuminatum ou dysplasie cervicale). En effet, il 20 semble bien qu'au stade d'une lésion bénigne, le papillomavirus puisse toujours se répliquer librement à l'état de virion complet ; tandis qu'au stade malin, le virus aurait cette fonction altérée en raison notamment d'une mutation qui serait intervenue au niveau de l'ORF codant pour L1. Cette mutation empêcherait entre autre la formation 25 des capsides. La séquence d'une protéine L1 de type 16 provenant d'un HPV isolé à partir d'un condylome est divulguée dans l'identificateur de séquence n° 2 de la demande WO 94/5792. On note que cette séquence se distingue de celle d'une protéine L1 d'un HPV-16 isolé d'un carcinome malin, en ce que l'acide aminé en position 202 est un acide aminé autre que l'histidine *i.e.* un résidu acide aspartique ou acide glutamique.

30       En ce qui concerne la protéine L2, celle-ci peut être éventuellement déletée de son site de liaison à l'ADN, afin de favoriser l'élimination de toute trace d'ADN lors de la purification des éléments nécessaires à la mise en oeuvre des VLPs selon l'invention. En pratique, il s'agit de supprimer ou de modifier un ou plusieurs des 12 premiers acides aminés de l'extrémité N-terminale. De telles protéines L2 sont notamment décrites dans 35 WO 95/20659 et Zhou et al, J. Virol. (1994) 68 : 619.

De manière alternative, la capsidé peut être constituée par une ou des protéines hybrides (protéines de fusion) correspondant à des chimères L1 - E6, L1 - E7, L2 - E6,

L2 - E7 ou à toute autre forme de chimère dans laquelle on retrouverait au moins une partie d'une protéine L1 ou L2 associé à un peptide ou polypeptide hétérologue à L1 ou L2, par exemple un peptide gag du HIV (human immunodeficiency virus). Afin de former de tels hybrides, plusieurs types d'association sont en théorie possibles.

5

Par exemple, on peut prévoir d'associer par liaison peptidique l'extrémité N-terminale ou C-terminale de la protéine entière L1 et L2 avec l'extrémité inverse de la protéine E6 ou E7. On peut prévoir d'agir de même avec des protéines tronquées. Toujours par liaison peptidique, on peut aussi prévoir d'insérer au coeur de la séquence 10 de la protéine L1 ou L2, tout ou partie de E6 ou E7 ; de préférence on insérera des fragments de E6 ou E7 correspondant à des épitopes remarquables. L'insertion dans la séquence de la protéine L1 ou L2 pourra s'effectuer en conservant l'intégralité de la séquence L1 ou L2 ou bien en déletant une certaine partie. Bien évidemment, la construction de cassette d'expression appropriées (par fusion génétique) codant pour ces 15 protéines hybrides présidera à l'obtention de ces protéines.

Ainsi que précédemment évoqué, le ou les éléments constituant la capsid peuvent être produits dans des systèmes recombinants, bactéries, levure, cellule de mammifères 20 ou d'insectes. Par exemple, WO 95/31476 traite de l'expression et de la purification d'une protéine L1 dans et à partir d'*E. coli*. L'expression et la purification dans et à partir de la levure, des protéines L1 de HPV-6a, -11, -16 and -18 est décrite dans WO 95/31532, ainsi que la co-expression et la co-purification de ces mêmes protéines avec les protéines L2 correspondantes. L'expression de la protéine L1 ou des protéines L1 et L2 de type 16, dans des cellules de mammifères, à l'aide d'un vecteur vaccine, est décrite dans WO 93/2184 et Zhou et al, Virology (1991) 185 : 251. L'expression de la protéine L1 de type 1, dans des cellules de mammifères COS, à l'aide du plasmide pSVL est décrite dans WO 94/152 et Ghim et al, Virology (1992) 190 : 548. 25 L'expression de la protéine L1 de type 1, grâce au système vaccine, est aussi divulguée par Hagensee et al, J. Virol. (1993) 67 : 315. L'expression de la protéine L1 de type 16 et sa co-expression avec la protéine L2 correspondante, dans des cellules d'insectes, à l'aide d'un baculovirus, est décrite dans WO 94/5792 et Kirnbauer et al, J. Virol. (1993) 67 : 6929. Sur le même sujet on cite aussi Xi et al, J. Gen. Virol. (1991) 72 : 2981. 30 L'expression de la protéine L1 de type 11, 16 et 18, dans le même système, est reportée par WO 94/20137 et Rose et al, J. Virol. (1993) 67 : 1936. Ainsi la mise au point d'un système recombinant destiné à l'expression d'une protéine L1 ou des protéines L1 et L2 35 est clairement à la portée de l'homme de l'art.

Lorsque ces protéines sont produites dans un système procaryote, elles restent généralement à l'état dissocié après purification. Il n'y a pas formation de VLPs sauf si on soumet ces protéines à un traitement spécifique de renaturation et même dans ce cas là, le rendement reste très faible.

5

Lorsque ces protéines sont exprimées dans un système eucaryote, on s'attend généralement à ce que les protéines produites se rassemblent spontanément sous forme de VLPs, sauf par exemple si le taux d'expression était trop faible. Par conséquent le produit que l'on obtient après purification est bien des VLPs et non des protéines dissociées.

10

Afin de mettre en oeuvre l'objet de la présente invention, il convient donc de traiter les VLPs produites en système eucaryote, de manière à les dissocier en ses éléments. La dissociation requiert que l'on réduise les ponts disulphures et que l'on supprime les ions calcium (Volpers et al, J. Virol. (1995) 69 : 3258 et Colomar et al, J. Virol. (1993) 67 : 2779). Par exemple on placera les VLPs en pH alcalin ou on utilisera un agent réducteur comme le dithiothréitol (DTT). On utilisera aussi un agent chélateur complexant le calcium comme l'EGTA (ethylene glycol-bis (bêta-aminoethyl ether)-*N,N,N',N'*- tetraacetic acid).

15

Aux fins de la présente invention, l'acide nucléique encapsulé peut être de l'ARN ou de l'ADN ; ce dernier sera avant tout préféré. La taille de la molécule n'est pas critique ; on indique toutefois qu'il est préférable qu'elle n'excède pas plus de 8 kbp, du moins en ce qui concerne l'ADN.

20

Une molécule d'acide nucléique utile aux fins de la présente invention doit être différente du génome de papillomavirus, bien qu'elle puisse en contenir certains éléments. En particulier cette molécule n'a pas la structure d'un génome de papillomavirus et ne contient pas d'origine de réPLICATION spécifique d'un papillomavirus.

25

L'ADN peut être sous forme linéaire ou circulaire ; cette dernière forme étant préférée. Avantageusement il s'agira d'un plasmide. Celui-ci sera intégratif ou pas, selon le but recherché. De même, il pourra ou non se répliquer dans une cellule de mammifère. A des fins de production, il comportera une origine de réPLICATION e.g. procaryote.

La molécule d'ADN e.g. le plasmide, peut éventuellement comporter un site qui lui permette de se lier à la protéine E2 d'un papillomavirus. Un tel site peut avoir pour séquence la formule ACCN<sub>6</sub>MT dans laquelle N est indépendamment A, G, C ou T et M est G ou T. La molécule d'ADN peut aussi comporter tout ou partie de la longue 5 région de contrôle (LCR) du génome d'un papillomavirus.

La finalité essentielle de cette molécule d'ADN (ou d'ARN) est de permettre l'expression d'une ou de plusieurs peptides, polypeptides ou protéines d'intérêt dans une 10 cellule de mammifère. En conséquence, elle comporte une région codante placée sous le contrôle d'un promoteur approprié. A titre d'exemple, on cite le promoteur précoce du cytomégalovirus humain notamment décrit dans le brevet américain USP 5 168 062 ou un promoteur tissu-spécifique tel que le promoteur du gène codant pour la desmine humaine (Li et al, Gène (1989) 78 : 243 et Li et al, Development (1993) 117 : 947).

15 Le choix de la région codante sera déterminé par l'usage auquel les VLPs selon l'invention seront destinées. Ainsi on peut utiliser ces VLPs comme agent de vaccination à l'encontre des infections parasitaires, bactériennes ou virales. Dans ce cas, le peptide ou polypeptide ou la protéine sera sélectionnée parmi les antigènes parasitaires, bactériens ou viraux.

20 Selon un mode de réalisation particulier, on choisit d'utiliser les VLPs selon l'invention à titre d'agent de vaccination thérapeutique ou préventif, à l'encontre des infections à papillomavirus. Pour ce faire, le ou les peptide(s), polypeptide(s) ou protéine(s) codé(s) sera (seront) avantageusement sélectionné(s) parmi tout ou partie 25 des protéines E1 et E2 et des formes non-oncogéniques des protéines E6 et E7 d'un papillomavirus ; préférentiellement d'un HPV de type 16, 18, 31, 33, 35 ou 45. Ce papillomavirus peut être éventuellement d'un type différent de celui dont est (sont) issue(s) la ou les protéine(s) de capsidé.

30 Les formes non-oncogéniques incluent les protéines E6 et E7 d'un papillomavirus non-oncogène ainsi que les formes délétées d'une protéine E6 ou E7 d'un papillomavirus oncogène. avantageusement, une telle forme délétée d'une protéine E6 ne comporte pas tout ou partie de la région de E6 comprise entre les résidus acide aminé 106 et 115 (par exemple, il peut s'agir d'une protéine HPV-16 E6 Δ (106-110) ou Δ (111-115) ou Δ (106-115)). De même, une forme délétée d'une protéine E7 ne comporte 35 pas tout ou partie de la région de E7 comprise entre les résidus acide aminé 20 et 26 (par exemple, il peut s'agir d'une protéine HPV-16 E7 Δ (21-24) ou Δ (21-26)).

Ces protéines précoces, leur fragment d'ADN correspondant ainsi que leur forme non-oncogénique sont décrites dans Crook et al, Cell (1991) 67 : 547 et Munger et al, EMBO J. (1988) 8 : 4099.

5 A titre d'exemple, on présente ci-après diverses combinaisons possibles en ce qui concerne l'origine des protéines (présentation non-exhaustive) :

	Capside		Acide nucléique	
	L1	L2	E6	E7
10	HPV-16	HPV-16	HPV-16	HPV-16
	HPV-16	HPV-16	HPV-18	HPV-18
15	HPV-16 et HPV-18	HPV-16	HPV-16 et HPV-18	HPV-18 et HPV-18
	HPV-16 et HPV-18	----	HPV-33	----
20	HPV-16	----	HPV-16	----
	HPV-16	----	----	HPV-16

25 Sous un autre aspect, on peut aussi envisager d'utiliser les VLPs selon l'invention à titre d'agent de vaccination à l'encontre des tumeurs induites par les antigènes du soi, en préventif ou en thérapeutique. Parmi, les antigènes associés aux tumeurs, on cite notamment la tyrosinase, la glycoprotéine gp100, la famille des protéines MAGE, le CEA, la protéine ras, mutée ou non, la protéine p53, mutée ou non, Mucl et pSA.

30 Des VLPs selon l'invention pourraient être aussi d'une grande utilité pour délivrer *in vivo* des cytokines ou des molécules accessoires ayant une fonction immunomodulatrice (*e.g.* reconnaissance cellulaire par les cellules T-helper), dans toutes les applications où ces molécules sont prescrites. Parmi les cytokines, on cite notamment l'interleukine-2 (IL-2), l'IL-4, -5, -7, -10, -12, le GM-CSF (granulocyte macrophage colony stimulating factor), l'interféron gamma (IFN-gamma) et le TGF- bêta (tumor growth factor-bêta). Parmi les molécules accessoires on cite notamment B7.1, B7.2, CD40, CD28 et CIITA.

Par exemple, une molécule d'acide nucléique utile aux fins de la présente invention, peut non seulement comporter une région codant pour un antigène d'un agent infectieux ou d'un antigène du soi associé à une tumeur, mais aussi une région codant pour une cytokine, e.g. l'IL-2 ou l'IL-12. Afin de traiter ou de prévenir des infections à papillomavirus, une telle région peut être ajoutée à la molécule d'acide nucléique telle que précédemment envisagée. D'une manière générale ceci peut être aussi mis en oeuvre pour toute autre application vaccinale.

De même, des VLPs selon l'invention dont la molécule d'acide nucléique coderait essentiellement pour au moins une cytokine ou au moins une molécule accessoire, peuvent être utiles en thérapie comme élément de traitement de diverses pathologies telles que les tumeurs ou les maladies auto-immunes ou bien encore pour prévenir un rejet après transplantation.

Enfin des VLPs selon l'invention peuvent être aussi utiles dans le traitement des maladies génétiques. Dans ce cas là, pour encapsidation, on prépare une molécule d'acide nucléique comportant au moins une région codant pour une protéine d'intérêt corrigéant un défaut génétique, telle que le facteur VIII, pour traiter l'hémophilie, la dystrophine pour traiter la dystrophie musculaire de Duchenne (myopathie) ou la protéine CFTR (cystic fibrosis transmembrane regulator) pour traiter la mucoviscidose.

En conséquence, l'invention a aussi pour objet :

(i) A titre de médicament, une VLP selon l'invention .

(ii) Une composition pharmaceutique comprenant à titre de principe actif, au moins une VLP selon l'invention en association avec un diluant ou un support acceptable du point de vue pharmaceutique ;

(iii) Une composition pharmaceutique comprenant au moins deux VLPs, dans laquelle une première VLP comprend une capsidé constituée au moins par tout ou partie de la protéine L1 d'un premier type, tel que le type 16 et dans laquelle une deuxième VLP comprend une capsidé constituée au moins par tout ou partie de la protéine L1 d'un deuxième type différent du premier type, tel que le type 18 ;

(iv) L'usage d'une VLP selon l'invention, dans la préparation d'un médicament destiné à la prévention ou au traitement d'une infection bactérienne ou

virale, d'une tumeur *i.a.* induite par un antigène du soi ou d'une maladie auto-immune ou bien encore, destiné à la prévention d'un rejet de greffe ;

5 (v) Une méthode de traitement ou de prévention d'une infection bactérienne ou virale, d'une tumeur *i.a.* induite par un antigène du soi ou d'une maladie auto-immune ou bien encore, de prévention d'un rejet de greffe, selon laquelle on administre une quantité thérapeutiquement ou prophylactiquement efficace d'au moins une VLP selon l'invention à un individu ayant besoin d'un tel traitement ; et

10 (vi) Une méthode d'expression *in vivo*, permettant de fournir à un mammifère, un peptide, un polypeptide ou une protéine sous une forme physiologiquement active, selon laquelle on administre au mammifère, au moins une VLP selon l'invention dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte une région codant pour ledit peptide ou polypeptide ou pour ladite protéine, placée sous le contrôle 15 d'un promoteur approprié si il s'agit d'une molécule d'ADN.

Une composition selon l'invention peut être fabriquée de manière conventionnelle. En particulier on associe au moins une VLP avec un diluant ou un support acceptable d'un point de vue pharmaceutique. Des exemples de diluants ou de supports ainsi que 20 des méthodes de formulation sont indiqués dans le Remington's Pharmaceutical Sciences. La formulation pourra dépendre de la voie d'administration ; aérosol, formulation injectable, suppositoires, comprimés, etc.

Une composition selon l'invention peut être administrée par n'importe quelle voie 25 conventionnelle en usage dans le domaine des vaccins, lorsque cette composition est destinée à cet effet. Il s'agit notamment des voies systémiques *e.g.* voie sous-cutanée, intra-dermique, intra-musculaire ou intra-veineuse, et des voies mucosales *e.g.* voie orale, nasale, pulmonaire ou ano-génitale. Lorsqu'il s'agit de traiter des tumeurs solides, les voies précédemment énoncées restent d'usage et on peut y adjoindre aussi la voie 30 intra-tumorale. Lorsqu'il s'agit de traiter des maladies génétiques, le choix de la voie d'administration dépendra essentiellement de la nature de la maladie ; par exemple on retiendra avantageusement la voie pulmonaire dans le cas de la mucoviscidose (les VLPs étant formulées sous forme d'aérosol) ou la voie intra-veineuse dans le cas de l'hémophilie.

35

L'administration peut avoir lieu en dose unique ou répétée une ou plusieurs fois après un certain délai d'intervalle. Le dosage approprié varie en fonction de divers

paramètres, par exemple de l'individu traité ou du mode d'administration. De manière générale, une dose comprend de 1 à 250 µg de VLPs selon l'invention.

L'invention se rapporte aussi à un procédé de préparation de VLPs selon 5 l'invention, selon lequel on mélange une molécule d'acide nucléique définie comme précédemment, avec tout ou partie de la protéine L1 d'un papillomavirus sous forme dissociée et de manière optionnelle, tout ou partie de la protéine L2 d'un papillomavirus, en présence d'un agent permettant la réassociation de la protéine L1 (ou des protéines L1 et L2) sous forme de capsid, e.g. un sel de calcium, et on récupère à 10 partir du mélange, lesdites VLPs.

Lorsque l'ADN destiné à être encapsidé comporte un site qui lui permette de se lier à la protéine E2, il devient avantageux de rajouter cette protéine au mélange de reconstitution. Auparavant cette protéine aura par exemple été produite par voie 15 recombinante, dans un système procaryote (bactéries) ou eucaryote (*i.a.* levures, cellules d'insectes).

Préalablement à l'étape du mélange, il est avantageux d'exprimer tout ou partie de 20 la protéine L1, optionnellement tout ou partie de la protéine L2, par voie recombinante dans une cellule-hôte eucaryote. Dans ce cas, on récupère des pseudo-particules vides, et on les traite par un agent réducteur et/ou par un agent chélateur des ions calcium, pour obtenir tout ou partie de la protéine L1, optionnellement tout ou partie de la protéine L2, sous forme dissociée.

25 De manière avantageuse, tout ou partie de la protéine L<sub>1</sub>, optionnellement tout ou partie de la protéine L<sub>2</sub>, est exprimée par voie recombinante dans des cellules d'insectes infectées par un baculovirus dans le génome duquel est inséré un fragment d'ADN codant pour tout ou partie de la protéine L<sub>1</sub>, optionnellement pour tout ou partie de la protéine L<sub>2</sub>, placé sous le contrôle d'un promoteur approprié.

30 Lorsque les VLPs selon l'invention sont utilisées dans des traitements de longue durée, comme par exemple dans le traitement d'un cancer, l'administration répétée d'un même type de VLPs (c'est-à-dire de VLPs ayant la même capsid) peut être gênante d'un point de vue immunologique. Afin de surmonter ce désavantage potentiel, on peut 35 prévoir d'utiliser de manière séquentielle, des VLPs ayant des capsides différentes. Par exemple on peut préparer tout une gamme de VLPs ayant la même molécule d'acide nucléique (ayant une région codant e.g. pour l'IL-2 ou l'IL-12) mais différent par le type de papillomavirus dont est issue la protéine L1 et, optionnellement la protéine E2. Ainsi

on utilisera de manière consécutive, des VLPs de capsid type 16 (une ou plusieurs fois), puis des VLPs de capsid type 18 (une ou plusieurs fois), etc.

C'est pourquoi l'invention a aussi pour objet :

5

(i) Une méthode de traitement d'une maladie génétique, d'un état cancéreux, ou d'une infection à papillomavirus selon laquelle on administre au mammifère ayant besoin d'un tel traitement, des VLPs selon l'invention, de manière répétée à  $t_n$ ,  $t_{n+1}$  ; n étant un nombre supérieur ou égal à 1 ; les VLPs administrées à  $t_{n+1}$  différant des VLPs administrées à  $t_n$  en ce que la protéine L<sub>1</sub> ou les protéines L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> de la capsid des VLPs administrées à  $t_{n+1}$ , dérive(nt) d'un papillomavirus de type autre que celui dont dérive(nt) la protéine L<sub>1</sub> ou les protéines L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> de la capsid des VLPs administrées à  $t_n$  ; et

15

(ii) Une composition pharmaceutique qui comprend plusieurs produits pour administration consécutive ; les produits étant chacuns constitués de VLPs selon l'invention et différant les uns des autres en ce que la protéine L<sub>1</sub> ou les protéines L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> de la capsid des VLPs dérive(nt) pour chaque produit d'un papillomavirus de type différent.

20

## EXEMPLE

### Préparation de VLPs vides

25

Un stock de VLPs de type HPV-16 est préparé à partir d'une culture de cellules Sf-9 infectées par un baculovirus recombinant. Ce baculovirus possède, insérés dans son génome, les fragments d'ADN de HPV-16 codant pour L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub>, originellement isolés à partir d'un *condylomata acuminata*. La séquence codant pour L<sub>1</sub> est divulguée dans WO 94/5792. On note en particulier que le codon correspondant à l'acide aminé en position 202 est un codon acide aspartique.

La construction du baculovirus, la culture des cellules Sf-9 ainsi que la purification des VLPs sont décrites dans Kirnbauer et al, J. Virol. (1993) 67 : 6929 ou dans Suzich et al, PNAS (1995) 92 : 11553.

### Dissociation des VLPs

A 250 µl d'une préparation de VLPs obtenues après dialyse contre du tampon phosphate 1 mM pH 8, on ajoute 250 µl de tampon phosphate 1 mM pH 8 contenant 300 mM NaCl, 2 mM EGTA (ethylene glycol tetracetic acid) et 40 mM DTT (dithiotreitol). On laisse se poursuivre l'incubation à 37°C pendant une heure. La 5 concentration finale en VLPs soumise à dissociation est de l'ordre de 200 µg / ml. Une variante du protocole de dissociation est aussi décrite dans Volpers et al, J. Virol. (1995) 69 : 3258. Cette préparation est ensuite dialysée de manière extensive contre du tampon phosphate 1 mM pH 8.

10 Préparation de l'ADN destiné à être encapsidé

Le plasmide pnRSV-NP (A/PR/8/34) qui comporte le cDNA codant pour la nucléoprotéine du virus de la grippe A/PR/8/34 sous le contrôle du promoteur du virus du sarcome de Rous (RSV), est préparé comme décrit dans Ulmer et al, Science (1993) 15 259 : 1745.

Encapsidation de l'ADN

50 ng d'ADN purifié sous un volume de 500 µl sont ajoutés à 500 µl de la 20 préparation de VLPs dissociées obtenues précédemment. Puis on ajoute 25 µl d'une solution de chlorure de calcium 20 mM. On laisse incuber 30 min à 37°C. Le mélange est ensuite soumis à une centrifugation en sucrose 40 % dans un rotor SW28 à 28 000 rpm pendant 20 heures. On récupère une bande à la densité de 1.33 g/ml qui contient l'ADN encapsidé et que l'on dialyse contre du tampon phosphate 1 mM pH 8.

25

### Revendications

1. Une pseudo-particule virale (VLP) non-infectieuse qui comprend :
    - (i) une capsidé délimitant un espace interne et constituée au moins par tout ou partie de la protéine L, d'un papillomavirus, et
    - (ii) une molécule d'acide nucléique contenue dans ledit espace interne ; la molécule d'acide nucléique étant différente du génome d'un papillomavirus au moins en ce qu'elle est dépourvue de tout ou partie des régions dudit génome codant pour les protéines tardives de type sauvage.
  2. Une pseudo-particule virale selon la revendication 1, dans laquelle la capsidé est constituée au moins par tout ou partie de la protéine L<sub>1</sub>, à l'état de protéine chimère L<sub>1</sub> - E<sub>7</sub>.
  3. Une pseudo-particule virale selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la capsidé est constituée au moins par tout ou partie de la protéine L<sub>1</sub> d'un papillomavirus humain (HPV).
  4. Une pseudo-particule virale selon la revendication 3, dans laquelle la capsidé est constituée au moins par tout ou partie de la protéine L<sub>1</sub> d'un papillomavirus humain de type 1, 6, 10, 11, 16, 18, 31, 33, 35 ou 45.
  5. Une pseudo-particule virale selon la revendication 4, dans laquelle la capsidé est constituée au moins par tout ou partie de la protéine L<sub>1</sub> d'un HPV-16, -18, -31, -33, -35 ou -45 initialement isolé à partir d'une lésion bénigne (condyloma acuminatum ou dysplasie cervicale).
  6. Une pseudo-particule virale selon la revendication 5, dans laquelle la capsidé est constituée au moins par tout ou partie de la protéine L<sub>1</sub> d'un HPV-16 ayant une séquence d'acide aminés qui comporte en position 202, un acide aminé autre que l'histidine.
  7. Une pseudo-particule virale selon la revendication 6, dans laquelle la capsidé est constituée au moins par tout ou partie de la protéine L<sub>1</sub> d'un HPV-16 ayant une séquence d'acides aminés qui comporte en position 202, un résidu acide aspartique ou acide glutamique.

8. Une pseudo-particule virale selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle la capsidé est en outre constituée par tout ou partie de la protéine L<sub>2</sub> d'un papillomavirus.
9. Une pseudo-particule virale selon la revendication 8, dans laquelle la capsidé est en outre constituée par tout ou partie de la protéine L<sub>2</sub> à l'état de chimère L<sub>2</sub> - E<sub>7</sub>.
10. Une pseudo-particule virale selon l'une des revendications 1 à 9, dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte une région codant pour une protéine d'intérêt.
11. Une pseudo-particule virale selon la revendication 10, dans laquelle la molécule d'acide nucléique est de l'ADN et comporte une région codant pour une protéine d'intérêt placée sous le contrôle d'un promoteur capable de promouvoir la transcription dans les cellules de mammifères.
12. Une pseudo-particule virale selon la revendication 11, dans laquelle la molécule d'ADN comporte en outre un site de liaison de la protéine E<sub>2</sub> d'un papillomavirus, de formule ACCN<sub>6</sub>MT dans laquelle N est A, G, C ou T et M est G ou T.
13. Une pseudo-particule virale selon la revendication 11, dans laquelle la molécule d'ADN comporte en outre tout ou partie de la longue région de contrôle (LCR) du génome d'un papillomavirus .
14. Une pseudo-particule virale selon l'une des revendications 10 à 13, dans laquelle la molécule d'acide nucléique est d'au plus 8 kbp.
15. Une pseudo-particule virale selon l'une des revendications 10 à 14, dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte au moins une région codant pour une protéine d'intérêt sélectionnée parmi les cytokines et les molécules accessoires facilitant la reconnaissance cellulaire par les cellules T helper.
16. Une pseudo-particule virale selon l'une des revendications 10 à 14, dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte au moins une région codant pour une protéine d'intérêt sélectionnée parmi les antigènes associés aux tumeurs.

17. Une pseudo-particule virale selon l'une des revendications 10 à 14, dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte au moins une région codant pour une protéine d'intérêt sélectionnée parmi les antigènes parasitaires, bactériens ou vitaux.
18. Une pseudo-particule virale selon la revendication 17, dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte au moins une région codant pour une protéine d'intérêt sélectionnée parmi les protéines E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub> et les formes non-oncogéniques des protéines E<sub>6</sub> et E<sub>7</sub> d'un papillomavirus.
19. Une pseudo-particule virale selon la revendication 18, dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte au moins une région codant pour une protéine d'intérêt sélectionnée parmi les protéines E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub> et les formes non-oncogéniques des protéines E<sub>6</sub> et E<sub>7</sub> d'un papillomavirus de type HPV-16, -18, -31, -33, -35 ou -45.
20. Une pseudo-particule virale selon la revendication 18 ou 19, dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte au moins une région codant pour une protéine d'intérêt sélectionnée parmi les protéines E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub> et les formes non-oncogéniques des protéines E<sub>6</sub> et E<sub>7</sub> d'un papillomavirus d'un type différent de celui dont est (sont) issue(s) la ou les protéine(s) de capside.
21. Une pseudo-particule virale selon les revendications 15 et 16, 18, 19 ou 20.
22. Une pseudo-particule virale selon l'une des revendications 10 à 14, dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte au moins une région codant pour une protéine d'intérêt en thérapie des maladies génétiques.
23. A titre de médicament, une pseudo particule virale selon l'une des revendications 1 à 22.
24. Un procédé de préparation de pseudo-particules virales selon l'une des revendications 1 à 22, selon lequel on mélange une molécule d'acide nucléique différente du génome d'un papillomavirus au moins en ce qu'elle est dépourvue de tout ou partie des régions dudit génome codant pour les protéines tardives de type sauvage, avec tout ou partie de la protéine L<sub>1</sub> d'un papillomavirus sous forme dissociée, en présence d'un sel de calcium et on récupère à partir du mélange, lesdites pseudo-particules virales.

25. Un procédé de préparation selon la revendication 24, selon lequel on mélange en outre tout ou partie de la protéine E<sub>2</sub> d'un papillomavirus à la molécule d'acide nucléique et à la protéine L<sub>1</sub>.
26. Un procédé de préparation selon la revendication 25, selon lequel on ajoute au moment du mélange la protéine E<sub>2</sub> d'un papillomavirus délestée de sa partie N-terminale.
27. Un procédé de préparation selon l'une des revendications 24 à 26, selon lequel préalablement à l'étape du mélange,
  - (i) on exprime tout ou partie de la protéine L<sub>1</sub>, optionnellement tout ou partie de la protéine L<sub>2</sub>, par voie recombinante,
  - (ii) on récupère des pseudo-particules vides, et
  - (iii) on traite les pseudo-particules vides par un agent réducteur et/ou par un agent chélateur des ions calcium, pour obtenir tout ou partie de la protéine L<sub>1</sub>, optionnellement tout ou partie de la protéine L<sub>2</sub>, sous forme dissociée.
28. Un procédé de préparation selon la revendication 27, dans lequel tout ou partie de la protéine L<sub>1</sub>, optionnellement tout ou partie de la protéine L<sub>2</sub>, est exprimée par voie recombinante dans des cellules d'insectes infectées par un baculovirus dans le génome duquel est inséré un fragment d'ADN codant pour tout ou partie de la protéine L<sub>1</sub> optionnellement pour tout ou partie de la protéine L<sub>2</sub>, placé sous le contrôle d'un promoteur approprié.
29. Une composition pharmaceutique qui comprend plusieurs produits pour administration consécutive ; les produits étant chacuns constitués de pseudo particules virales selon l'une des revendications 1 à 22 et différant les uns des autres en ce que la protéine L<sub>1</sub> ou les protéines L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> de la capsid des pseudo-particules dérive(nt) pour chaque produit d'un papillomavirus de type différent.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 97/00962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C12N15/86 C07K14/025

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C12N C07K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 11274 A (THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES, DEPT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES) 18 April 1996 see the whole document	1
A	---	2-9, 22, 23, 28
Y	DE 43 35 025 A (BOEHRINGER INGELHEIM INTERNATIONAL GMBH, INGELHEIM DE) 20 April 1995 see abstract	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

<sup>a</sup> Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 1997

Date of mailing of the international search report

31.10.97

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Panzica, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/00962

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KIRNBAUER R ET AL: "EFFICIENT SELF-ASSEMBLY OF HUMAN PAPILLOMAVIRUS TYPE 16 L1 AND L1-L2 INTO VIRUS-LIKE PARTICLES" JOURNAL OF VIROLOGY, vol. 67, no. 12, December 1993, BALTIMORE, US, pages 6929-6936, XP000196637 cited in the application see the whole document ---	3-8
A	WO 93 02184 A (UNIVERSITY OF QUEENSLAND (AU); CLS LIMITED (AU)) 4 February 1993 cited in the application see claims 1,4,5 ---	1,3,4
A	WO 94 20137 A (UNIVERSITY OF ROCHESTER US) 15 September 1994 cited in the application see abstract see figure 8 see claims 1-40 see page 5, line 23 - page 6, line 23 -----	3-5,28

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/00962

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9611274 A	18-04-96	US 5618536 A		08-04-97
		AU 3828495 A		02-05-96
		EP 0789766 A		20-08-97
DE 4335025 A	20-04-95	AU 681705 B		04-09-97
		AU 7812094 A		04-05-95
		WO 9510624 A		20-04-95
		EP 0724643 A		07-08-96
		JP 9503665 T		15-04-97
WO 9302184 A	04-02-93	AU 651727 B		28-07-94
		EP 0595935 A		11-05-94
		JP 7505042 T		08-06-95
WO 9420137 A	15-09-94	AU 6443694 A		26-09-94
		EP 0688227 A		27-12-95
		JP 8507685 T		20-08-96

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document Internationale No  
PCT/FR 97/00962

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C12N15/86 C07K14/025

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C12N C07K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERÉS COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 96 11274 A (THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES, DEPT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES) 18 avril 1996 voir le document en entier	1
A	---	2-9, 22, 23, 28
Y	DE 43 35 025 A (BOEHRINGER INGELHEIM INTERNATIONAL GMBH, INGELHEIM DE) 20 avril 1995 voir abrégé	1
	---	-/-



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"V" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"g" document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 octobre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31.10.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Panzica, G

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Perm : Internationale No.

PCT/FR 97/00962

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	KIRNBAUER R ET AL: "EFFICIENT SELF-ASSEMBLY OF HUMAN PAPILLOMAVIRUS TYPE 16 L1 AND L1-L2 INTO VIRUS-LIKE PARTICLES" JOURNAL OF VIROLOGY, vol. 67, no. 12, décembre 1993, BALTIMORE, US, pages 6929-6936, XP000196637 cité dans la demande voir le document en entier ---	3-8
A	WO 93 02184 A (UNIVERSITY OF QUEENSLAND (AU); CLS LIMITED (AU)) 4 février 1993 cité dans la demande voir revendications 1,4,5 ---	1,3,4
A	WO 94 20137 A (UNIVERSITY OF ROCHESTER US) 15 septembre 1994 cité dans la demande voir abrégé voir figure 8 voir revendications 1-40 voir page 5, ligne 23 - page 6, ligne 23 -----	3-5,28

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem : Internationale No

PCT/FR 97/00962

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9611274 A	18-04-96	US 5618536 A AU 3828495 A EP 0789766 A	08-04-97 02-05-96 20-08-97
DE 4335025 A	20-04-95	AU 681705 B AU 7812094 A WO 9510624 A EP 0724643 A JP 9503665 T	04-09-97 04-05-95 20-04-95 07-08-96 15-04-97
WO 9302184 A	04-02-93	AU 651727 B EP 0595935 A JP 7505042 T	28-07-94 11-05-94 08-06-95
WO 9420137 A	15-09-94	AU 6443694 A EP 0688227 A JP 8507685 T	26-09-94 27-12-95 20-08-96

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  C08F 265/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/15166  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Mai 1996 (23.05.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04474		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 14. November 1995 (14.11.95)		
(30) Prioritätsdaten: P 44 40 675.4 14. November 1994 (14.11.94) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): MC KEE, Graham, Edmund [GB/DE]; Heinrich-Strieffler-Strasse 68, D-67433 Neustadt (DE). MOORS, Rainer [DE/DE]; Danziger Strasse 5, D-76726 Germersheim (DE). GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, D-67112 Mutterstadt (DE). SEIBRING, Joachim [DE/DE]; Johannes-Brahms-Weg 3, D-67251 Freinsheim (DE).		<i>5/9/05/53</i>
(74) Anwalt: GEISSLER, Bernhard; Bardehle & Partner, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).		

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING MODIFIED RUBBER MOULDING MASSES BY INCORPORATING GROUPS INTO THE RUBBER THAT FORM RADICALS BY THERMAL DECOMPOSITION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KAUTSCHUKMODIFIZIERTEN FORMMASSEN MITTELS IN DEN KAUTSCHUK EINGEBAUTEN, BEI THERMISCHER ZERSETZUNG RADIKALE BILDENDEN GRUPPEN

(57) Abstract

In a process for producing modified rubber moulding masses, a first mixture (A) that contains at least one alkyl acrylate or methacrylate (a) having the general formula (I), in which R<sup>1</sup> stands for a hydrogen atom or a methyl group and R<sup>2</sup> stands for an alkyl group with 1 to 32 carbon atoms, at least one first monomer (b) that forms radicals by thermal decomposition, and optionally a second or several other monomers (c), is in a first step polymerised into a rubber (B), preferably together with free radicals. In a second step, the thus obtained rubber (B) is mixed with a third or several other monomers (d), preferably dissolved or dipped therein, to form a second mixture (C), and in a third step the second mixture (C) is polymerised with free radicals into the modified rubber moulding mass (D).



(57) Zusammenfassung

In einem Verfahren zur Herstellung von kautschukmodifizierten Formmassen wird in einer ersten Stufe ein erstes Gemisch (A), das zumindest ein Alkylacrylat oder -methacrylat (a) der allgemeinen Formel (I), in der R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R<sup>2</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 32 Kohlenstoffatomen bedeutet, zumindest ein erstes Monomeres (b), das bei thermischer Zersetzung Radikale bildet, und gegebenenfalls ein zweites Monomeres (c) oder mehrere enthält, zu einem Kautschuk (B) polymerisiert, vorzugsweise mit freien Radikalen, in einer zweiten Stufe der entstandene Kautschuk (B) zur Bildung eines zweiten Gemisches (C) in einem dritten Monomeren (d) oder mehreren vermischt, vorzugsweise in diesem gelöst oder gequollen, und in einer dritten Stufe das zweite Gemisch (C) mit freien Radikalen zu der kautschukmodifizierten Formmasse (D) polymerisiert.

***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5

10                   **Verfahren zur Herstellung von kautschukmodifizierten  
Formmassen mittels in den Kautschuk eingebauten, bei  
thermischer Zersetzung Radikale bildenden Gruppen**

---

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kautschukmodifizierten Formmassen, wobei in den Kautschuk bei thermischer Zersetzung Radikale bildende Gruppen eingebaut werden, und nach dem Verfahren hergestellte kautschukmodifizierte Formmassen.

20

Kautschukmodifizierte Formmassen sind Massen, bei denen Domänen von Elastomeren, z.B. Kautschuken, in eine Matrix aus einem Thermoplasten eingebettet sind. Es besteht ein großer Bedarf an kautschukmodifizierten Formmassen, die Oberflächenglanz, Schlagzähigkeit und Reißfestigkeit 25 aufweisen. Dabei ist die charakteristische Domänenstruktur für die erwünschten mechanischen Eigenschaften verantwortlich.

Die Mehrphasigkeit und damit auch die Domänenstruktur von kautschukmodifizierten Formmassen beruht darauf, daß diese aus verschiedenen 30 Polymerkomponenten aufgebaut sind, die nicht oder nur teilweise miteinander mischbar sind. Die Schlagzähigkeit derselben resultiert aus einer erhöhten Energieaufnahme bei der Deformation bis zum Bruch. Die Energie wird dabei zur Bildung von Mikrohohlräumen oder zur Einleitung von Abgleitvorgängen der Matrixpolymerketten verbraucht. Die 35 Mehrphasigkeit ist deshalb eine notwendige Voraussetzung für das Erreichen hoher Schlagzähigkeiten.

- 2 -

Im übrigen gilt folgendes:

1. Die zwei chemisch verschiedenen Polymerkomponenten bilden eine stabile Dispersion mit definierter Teilchengröße, die im Bereich der thermoplastischen Schmelze (Verarbeitung) weder Phasenseparation zeigt, noch bei intensiverer Temperatureinwirkung zur Homogenisierung unter Bildung einer makromolekularen Lösung neigt.
2. Zwischen den Elastomerpartikeln und der Matrix muß eine Kopp lung bestehen, d. h. an den Phasengrenzflächen müssen Kräfte übertragen werden können.

Die wirkungsvollste Phasenkopplung an den Grenzflächen der Elastomerteilchen wird durch Ppropfcopolymerisation erreicht. Z.B. wird bei der Herstellung von Acrylnitril-Styrol-Acrylat-(ASA)-Formmassen in der Regel so verfahren, daß ein Acrylat-Kautschuk vorgelegt wird, auf den anschlie ßend durch Polymerisation mit einem Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril Copolymerer auf der Basis der beiden letzteren Monomeren aufgepfropft werden.

EP 0 095 919, EP 0 143 991, EP 0 438 418, EP 0 001 782, DE 11 828 11, JA 71 03 182, JA 60 21 0666 und B. Vollmert, "Angewandte Makromolekulare Chemie", 3, Band 18, (1968), S. 1-27, beschreiben die Herstellung von mit Acrylatkautschuk modifizierten Thermoplasten.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von kautschukmodifizierten Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere erhöhten Schlagzähigkeiten, Kerbschlagzähigkeiten, und Lochkerbschlagzähigkeiten, zu schaffen.

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst, bei dem in einer ersten Stufe ein erstes Gemisch (A), das zumindest ein Alkylacrylat oder -methacrylat (a) der allgemeinen Formel (I)

5



in der R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R<sup>2</sup> eine  
10 Alkylgruppe mit 1 bis 32 Kohlenstoffatomen bedeutet, zumindest ein erstes Monomeres (b), das bei thermischer Zersetzung Radikale bildet, und gegebenenfalls ein zweites Monomeres (c) oder mehrere enthält, mit freien Radikalen zu einem Kautschuk (B), vorzugsweise in Lösung, polymerisiert wird,

15

in einer zweiten Stufe der entstandene Kautschuk (B) zur Bildung eines zweiten Gemisches (C) in einem dritten Monomeren (d) oder mehreren vermischt, vorzugsweise in diesem gelöst oder gequollen, wird und  
20 in einer dritten Stufe das zweite Gemisch (C) mit freien Radikalen zu der kautschukmodifizierten Formmasse (D) polymerisiert wird.

Das bei thermischer Zersetzung freie Radikale bildende erste Monomere (b) soll bei seiner eigenen Polymerisation keine oder nur wenige freie  
25 Radikale bilden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß außer den bereits genannten Eigenschaften noch die Witterungsbeständigkeit und Steifigkeit der Formmassen verbessert wird. Durch Variieren der Herstellungsparameter kann dabei der Glanz der hergestellten Formmassen über eine  
30 große Spannweite variiert werden.

In der dritten Stufe findet dabei eine Ppropfcopolymerisation statt, wobei das Rückgrat des entstehenden Ppropfcopolymeren von dem Kautschuk (B) gebildet wird und die Ppropfäste aus dem dritten Monomeren (d) aufgebaut sind. Weil keine 100%-ige Ppropfung stattfindet, bleibt ein Teil des Kautschuks ungepropft und es wird gleichzeitig ein ungepropftes Kettenpolymeres aus dem oder den dritten Monomeren (d) gebildet, das die sogenannte Hartmatrix ausmacht. In der Formmasse liegen also mindestens drei Arten von Molekülen vor.

- 10 Die in den Kautschuk über das erste Monomere (b) eingebauten Gruppen bilden bei thermischer Zersetzung Radikale und wirken daher in der dritten Stufe wie ein Radikalstarter, so daß derzeit davon ausgegangen wird, daß eine größere Anzahl von Ppropfästen, verglichen mit Kautschuken ohne diese Gruppen, gebildet wird. Bei den erfindungsgemäß eingebauten, radikalbildenden Gruppen liegt die Temperatur, bei der sie eine Halbwertszeit von einer Stunde haben, so hoch, daß sie im Verfahren vor der dritten Stufe stabil sind, insbesondere im Bereich zwischen 80°C und 200°C, vorzugsweise zwischen 80 und 150°C. Beispiele für solche Gruppen sind Peroxigruppen, Diazogruppen und labile C-C-Bindungen.
- 15 20 Beispiele für geeignete Monomere (c) die diese Gruppen enthalten, sind tert.-Butyl-3-Isopropenyl-cumyl-peroxyd, tert.-Butylperoxycrotonat und tert.-Butyl-monoperoxy-maleat, wobei die beiden ersteren bevorzugt sind.

- 25 Die Bestimmung der Temperatur, bei der die Monomeren (b) eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweisen, ist in der Broschüre "Initiators for Polymer Production" der Firma AKZO (Code:92.10.10891), beschrieben.

- 30 Beispiele für Alkylgruppen R<sup>2</sup> mit 1 bis 32 Kohlenstoffatomen sind die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-

- 5 -

Pentyl-, iso-Pentyl-, n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, Ethylhexyl-, n-Nonyl-, n-Decyl-, n-Dodecyl-, n-Tetradecyl-, n-Hexadecyl-, n-Octadecyl-, n-Eicosyl-, n-Docosyl-, n-Tetracosyl-, n-Hexacosyl-, n-Octacosyl-, n-Triacontyl-, n-Hentriacontyl- und Dotriacontyl-Gruppe.

5

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R<sup>2</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen.

10 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Gemisch (A) die folgende Zusammensetzung auf:

30 bis 99,95 Gew.-% des Acrylats oder -methacrylats (a),  
0,05 bis 10 Gew.-% des ersten Monomeren (b) und  
0 bis 60 Gew.-% des zweiten Monomeren (c),

15

die bevorzugten Bereiche sind:

36 bis 99,5 Gew.-% (a),  
0,1 bis 4 Gew.-% (b),  
0 bis 60 Gew.-% (c).

20

Der Kautschuk (B) hat vorzugsweise eine Glastemperatur von weniger als 0 °C, bevorzugt weniger als -10 °C, wobei die Bestimmung der Glastemperatur mittels DSC nach ASTM 3418 erfolgt. Der Kautschuk weist damit die erforderliche Weichheit auf. Die Glastemperatur kann dabei entweder durch Verwendung eines Acrylats oder Methacrylats, dessen Polymeres die erwünschte Glastemperatur aufweist, oder durch Verwendung eines Gemisches von Acrylaten oder Methacrylaten die verschiedene Längen der Seitenketten (R<sup>2</sup>, in Formel I) aufweisen, eingestellt werden. Diese Einstellung der Glastemperatur beruht darauf, daß die Glastemperatur von Acrylat- und Methacrylatpolymeren mit zunehmender Länge der

30

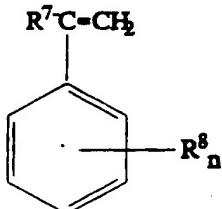
Seitenkette zunächst abnimmt, dann ein Minimum durchläuft und schließlich wieder zunimmt. Das Minimum liegt bei einer Seitenkette von etwa 7 Kohlenstoffatomen für Polyacrylate und von 10 für Polymethacrylate. Dieser allgemeine Bereich für die Länge der Seitenkette R<sup>2</sup> ist daher bevorzugt. Die hergestellte kautschukmodifizierte Formmasse (D) enthält 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, des Kautschuks (B). Die Obergrenze ergibt sich daraus, daß die Formmasse trotz der eingebetteten Domänen des Kautschuks eine ausreichende Festigkeit aufweisen muß. Die Untergrenze wird im wesentlichen dadurch bestimmt, daß bei 10 der Deformation ausreichend Energie aufgenommen werden muß.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Alkylacrylat oder -methacrylat (a) n-Butylacrylat oder Ethylhexylacrylat verwendet.

Als Monomere (c) können solche verwendet werden, die zwei oder mehr polymerisierbare Doppelbindungen aufweisen, z.B. Allylmethacrylat, Butanedioldiacrylat, Divinylbenzol, Triallylcyanurat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat, wobei Allylmethacrylat bevorzugt ist.

Weitere Beispiele für Monomere (c) sind Styrol, Acrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, Derivate der beiden letzteren wie Methylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Glycidylacrylat und Glycidymethacrylat, Maleinsäureanhydrid, Maleinimid und Ethylen. Bevorzugt sind Styrol der 25 Formel

30



in der R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup>, die gleich und verschieden sein können, Wasserstoff und Alkyl mit 1-8 C-Atomen und n Werte von 0 bis 4 bedeuten, Acrylnitril und/oder Methylmethacrylat.

- 5 Weitere Beispiele für Monomere (c) sind Derivate des Acrylamids und -methacrylamids, wie Acrylamid-methylol-methylether, N-Methylol-acrylamid, Methacrylamid-methylol-methylether, N-Methylol-methacrylamid, Methacryllamid-N-methylolbutylether, und Methacrylamid-N-methylolacetat. Das Gemisch (A) enthält bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40  
10 Gew.-% dieser Monomeren.

Beispiele für die Monomeren (d) sind die bereits für (c) genannten, vorzugsweise Styrol und Acrylnitril. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden demnach insbesondere ASA-Formmassen hergestellt.

- 15 In der dritten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Polymerisation entweder durchgehend in Lösung oder in Masse durchgeführt werden oder nach einem Umsatz von mindestens 15% als Suspensionspolymerisation weitergeführt werden.

- 20 Der Gehalt an Acrylat-Monomereinheiten in dem Kautschuk liegt bei mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%.

- 25 Die Erfindung wird im folgenden anhand besonders bevorzugter Ausführungsbeispiele näher beschrieben.

- Die Kautschuke in gepropfter Form kommen in der Formmasse als Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 0,1 und 20 µm, bevorzugt  
30 zwischen 0,1 und 10 µm, in der Polymermatrix vor. Bevorzugt werden bi-

oder trimodale Verteilungen. Die Kautschukteilchen liegen im Form von Kapseln, Stäbchen, Tropfen, Labyrinthen, Zellen, Knäueln, Schalen, Stäbchenclustern oder Tropfenzuständen vor. Jedoch werden auch Teilchen, die aus mehreren kugelförmigen Teilchen bestehen, beobachtet. Bevorzugt werden Zellen oder der letztgenannte Typ. Die genannten Teilchenformen sind in A. Echte, Advances in Chemical Serials, 222, S. 29, 1989, beschrieben.

Die Erfindung wird im folgenden anhand besonders bevorzugter Ausführungsbeispiele näher beschrieben.

### Beispiele

In den Beispielen werden die folgenden Verbindungen verwendet:

Cyclohexan, n-Butylacrylat, Allylacrylat, Acrylnitril und Styrol sind Produkte der BASF und werden ohne weitere Reinigung verwendet.

Luviskol® K 90 stellt ebenfalls ein Produkt der BASF dar und ist ein Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 90, gemessen 1%-ig in Wasser bei 25 °C. Die Messung des K-Werts wird in Cellulose Chemie, 13, 1932, S. 358 bis 364, beschrieben.

Tetra-Natrium-di-phosphat wurde von der Firma Merck, Azobisisobutyronitril von der Firma Akzo Chemicals und Allylmethacrylat von der Firma Fluka bezogen.

- 9 -

Als Stabilisator wurde 3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäure-octadecylester verwendet, ein phenolisches Antioxidans, das unter der Bezeichnung Irganox 1076 von der Firma Ciba Geigy vertrieben wird.

- 5 Ertivinol® ist ein Polyvinylalkohol der Firma Ercros.

#### Peroxide

Peroxid 1: t-Butylperoxyacetat

10 Die Temperatur für eine Halbwertszeit von einer Stunde beträgt 110°C.

Peroxid 2: t-Butyl-3-isopropenylcumyl-peroxid

15 Die Temperatur für eine Halbwertszeit von einer Stunde beträgt 139°C.

#### Versuch 1 (Erfindungsgemäß)

20 a) Kautschukherstellung

In einen Kolben wurden 1100 g Cyclohexan eingefüllt, unter Stickstoff und Röhren auf 75°C erhitzt und danach 30 ml von Zulauf 1 und 4 ml von Zulauf 2 vorgelegt. Nach 15 Minuten erfolgte die Zugabe des Rests  
25 der zwei Zuläufe in ca. 4 Stunden.

#### Zulauf 1

500 g n-Butylacrylat

4,75 g Allylmethacrylat

30 8,75 g Peroxid 2 (1,75 Gew.-% bezogen auf Kautschuk)

**Zulauf 2**

42 ml Aceton

42 ml Toluol

550 mg 2,2'-Azobis(isobutyronitril)

5

**b) Herstellung des Endproduktes**

In einem Rotationsverdampfer wurde unter Vakuum das Cyclohexan entfernt und gegen Styrol ausgetauscht und dann mit Acrylnitril aufgestockt, um eine Mischung aus 69,2 Gew.-% Styrol, 23 Gew.-% Acrylnitril und 7,8 Gew.-% Kautschuk zu ergeben. 1923 g dieser Lösung wurden zusammen mit 2,31 g Irganox 1076 und 1,35 g t-Dodecylmercaptan in einen 5l-Stahlkessel eingefüllt und unter Stickstoff und Röhren auf 110°C erhitzt. Nach 105 Minuten Polymerisationszeit (35 - 40 % Umsatz) erfolgte die Zugabe von 1,7 g Dicumylperoxid, 1900 g Wasser, 20 g Luviskol K 90, 2,0 g Tetra-Natrium-di-phosphat und 59,8 g einer 10%-igen Ertivinollösung in Wasser. Der Ansatz wurde wie folgt auspolymerisiert:

20 110°C für 3h

130°C für 3h

140°C für 6h.

Danach wurde gekühlt, das Polymer abfiltriert und getrocknet.

- 11 -

### Versuch 2

Versuch 1 wurde wiederholt, aber mit 20 g Peroxid 1 (4 Gew.-% bezogen auf den Kautschuk) statt 8,75 g Peroxid 2. Die Styrol-Acrylnitril-Polymerisation wurde bei 86°C durchgeführt.

### Versuch 3

10 Versuch 1 wurde wiederholt, jedoch wurden 10 g (statt 8,75 g) Peroxid 2 (2 Gew.-% bezogen auf Polymer) verwendet.

### Versuch 4 Vergleichsversuch

15 (ohne in den Kautschuk eingebaute Peroxide)

Der Kautschuk wurde ohne Peroxid 1 und 2 hergestellt.

Als Radikalbildner für die Polymerisation wurde Dibenzoylperoxid verwendet.

20

Die Polymerisationstemperatur vor der Wasserzugabe betrug 86°C.

Im übrigen wurde wie in Versuch 1 verfahren.

25 Prüfung der Produkte

Die Produkte wurden zu Kleinnormstäbchen bei 240°C Schmelztemperatur und 60°C Formtemperatur gespritzt.

- 12 -

An diesen Formteilen wurde die Lochkerbschlagzähigkeit nach DIN 53753-L-3,0, Ausgabe 4/81, Schlagzähigkeit nach DIN 53453-n, Ausgabe 5/75, und die Kerbschlagzähigkeit nach DIN 53453-k, Ausgabe 5/75, gemessen.

5

### Ergebnisse

10

Versuch	Gew.-% Peroxid 1 und 2 im Kautschuk	Schlagzähig- keit	Lochzähig- keit	Kerbschlag- zähigkeit	Teilchen- verteilung
		bei 230°C kJ/m <sup>2</sup>	bei 230°C kJ/m <sup>2</sup>	bei 230°C kJ/m <sup>2</sup>	
1.	1,75 Per- oxid 2	32	9,8	2,4	Trimodal: 2µm; 1µm; 1µm
2.	4,00 Per- oxid 1	32	10,6	2,6	Trimodal: 5µm; 1µm; 0,1µm
3.	2,00 Per- oxid 2	28	9,1	2,4	Bimodal: 1µm; 0,2µm
4.	ohne	16	6,1	1,7	

15

Wie ersichtlich, führen die einpolymerisierten Peroxide zu besseren mechanischen Eigenschaften der hergestellten Formmassen.

**Patentansprüche**

5    1. Verfahren zur Herstellung von kautschukmodifizierten Formmassen,  
       dadurch gekennzeichnet, daß  
 10    in einer ersten Stufe ein erstes Gemisch (A), das zumindest ein  
       Alkylacrylat oder -methacrylat (a) der allgemeinen Formel (I)



15    in der  $\text{R}^1$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und  $\text{R}^2$  eine  
       Alkylgruppe mit 1 bis 32 Kohlenstoffatomen bedeutet, zumindest ein  
       erstes Monomeres (b), das bei thermischer Zersetzung Radikale bil-  
       det, und gegebenenfalls ein zweites Monomeres (c) oder mehrere  
       enthält, zu einem Kautschuk (B) polymerisiert wird, vorzugsweise mit  
       freien Radikalen

20    in einer zweiten Stufe der entstandene Kautschuk (B) zur Bildung  
       eines zweiten Gemisches (C) in einem dritten Monomeren (d) oder  
       mehreren vermischt, vorzugsweise in diesem gelöst oder gequollen  
       wird, und

25    in einer dritten Stufe das zweite Gemisch (C) mit freien Radikalen  
       zu der kautschukmodifizierten Formmasse (D) polymerisiert wird.

30    2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{R}^2$  eine  
       Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch (A) die folgende Zusammensetzung aufweist:

30 bis 99,95 Gew.-% des Acrylats oder -methacrylats (a),

5 0,5 bis 10 Gew.-% des ersten Monomeren (b) und

0 bis 60 Gew.-% des zweiten Monomeren (c).

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß kautschukmodifizierte Formmassen (D) hergestellt werden, die 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Kautschukformmasse (D), des Kautschuks (B) enthalten.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß n-Butylacrylat oder Ethylhexylacrylat als Alkylacrylat oder -methacrylat (a) verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als zweites Monomeres (c) ein solches verwendet wird, das zwei oder mehr polymerisierbare Doppelbindungen aufweist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Monomere (b) eine Peroxygruppe, eine Diazogruppe oder eine gegen thermische Zersetzung empfindliche C-C-Doppelbindung als radikalbildende Gruppe enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als erstes Monomeres (b) tert.-Butyl-3-isopropenyl-cumylperoxyd und/oder tert.-Butyl-peroxycrotonat verwendet wird.

- 15 -

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als dritte Monomere (d) Styrol, Methylmethacrylat- und Acrylnitril verwendet werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als zweites Monomeres (c) Allylmethacrylat verwendet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzliche Monomere (c) Styrol, Acrylnitril und/oder Methylmethacrylat verwendet werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß in der dritten Stufe die Polymerisation bei einem Umsatz von mindestens 15% als Suspensionspolymerisation weiter geführt wird.
13. Kautschukmodifizierte Formmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach einem der Verfahrensansprüche 1 bis 12 hergestellt ist und in einer Matrix eingebettete, Domänen bildende Teilchen des Kautschuks (B) enthält.
14. Kautschukmodifizierte Formmasse nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschukteilchen im Form von Kapseln, Stäbchen, Tropfen, Labyrinthen, Zellen, Knäueln, Schalen, Stäbchenclustern oder Tropfenclustern vorliegen.
15. Kautschukmodifizierte Formmasse nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschukteilchen einen Durchmesser von 0,1 bis 20  $\mu\text{m}$  aufweisen.

16. Kautschukmasse, dadurch gekennzeichnet, daß es aus den Monomeren (a), (b), (c),
  - (a) 30 bis 99,95 Gew.-% des Acrylats oder -methacrylats,
  - (b) 0,05 bis 10 Gew.-% des ersten Monomeren und
  - (c) 0 bis 60 Gew.-% des zweiten Monomeren,  
vorzugsweise mit freien Radikalen, polymerisiert wird.
17. Kautschukmasse nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren (a), (b), (c) wie in einem der vorhergehenden Ansprüche definiert vorhanden sind bzw. eingesetzt werden.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 95/04474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08F265/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 539 988 (WACKER CHEMIE GMBH) 5 May 1993 see claim 1 ---	1-17
X	EP,A,0 206 644 (NIPPON OILS & FATS CO LTD) 30 December 1986 see claim 1 ---	1
X	FR,A,2 328 004 (IVANCHEV SERGEI) 13 May 1977 see claim 1 ---	1
A	FR,A,1 414 172 (KONINKLIJKE INDUSTRIEELLE MAATSCHAPPIJ NOURY & VAN DER LANDE N.V.) 7 January 1966 see examples -----	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*'E' earlier document but published on or after the international filing date
- \*'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- \*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- \*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

- \*'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 March 1996

Date of mailing of the international search report

21.03.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Internat Application No

PCT/EP 95/04474

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0539988	05-05-93	DE-A-	4135984	06-05-93
		AU-B-	652676	01-09-94
		AU-B-	2739192	06-05-93
		CA-A-	2081621	01-05-93
		DE-D-	59201537	06-04-95
		ES-T-	2069956	16-05-95
		JP-A-	6228249	16-08-94
		JP-B-	7053710	07-06-95
		US-A-	5384381	24-01-95
		US-A-	5304609	19-04-94
<hr/>				
EP-A-0206644	30-12-86	JP-C-	1643488	28-02-92
		JP-B-	3008644	06-02-91
		JP-A-	61287914	18-12-86
		JP-C-	1643489	28-02-92
		JP-B-	3008645	06-02-91
		JP-A-	61287915	18-12-86
		US-A-	4665131	12-05-87
<hr/>				
FR-A-2328004	13-05-77	NONE		
<hr/>				
FR-A-1414172	07-01-66	BE-A-	654070	01-02-65
		DE-B-	1292858	
		GB-A-	1041088	
		NL-A-	299793	
<hr/>				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Ics Aktenzeichen

PCT/EP 95/04474

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

**IPK 6 C08F265/04**

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

**IPK 6 C08F**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 539 988 (WACKER CHEMIE GMBH) 5.Mai 1993 siehe Anspruch 1 ---	1-17
X	EP,A,0 206 644 (NIPPON OILS & FATS CO LTD) 30.Dezember 1986 siehe Anspruch 1 ---	1
X	FR,A,2 328 004 (IVANCHEV SERGEI) 13.Mai 1977 siehe Anspruch 1 ---	1
A	FR,A,1 414 172 (KONINKLIJKE INDUSTRIEELLE MAATSCHAPPIJ NOURY & VAN DER LANDE N.V.) 7.Januar 1966 siehe Beispiele -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

### \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'B' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15.März 1996

21.03.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Ics Aktenzeichen

PCT/EP 95/04474

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0539988	05-05-93	DE-A- 4135984 AU-B- 652676 AU-B- 2739192 CA-A- 2081621 DE-D- 59201537 ES-T- 2069956 JP-A- 6228249 JP-B- 7053710 US-A- 5384381 US-A- 5304609	06-05-93 01-09-94 06-05-93 01-05-93 06-04-95 16-05-95 16-08-94 07-06-95 24-01-95 19-04-94
EP-A-0206644	30-12-86	JP-C- 1643488 JP-B- 3008644 JP-A- 61287914 JP-C- 1643489 JP-B- 3008645 JP-A- 61287915 US-A- 4665131	28-02-92 06-02-91 18-12-86 28-02-92 06-02-91 18-12-86 12-05-87
FR-A-2328004	13-05-77	KEINE	
FR-A-1414172	07-01-66	BE-A- 654070 DE-B- 1292858 GB-A- 1041088 NL-A- 299793	01-02-65



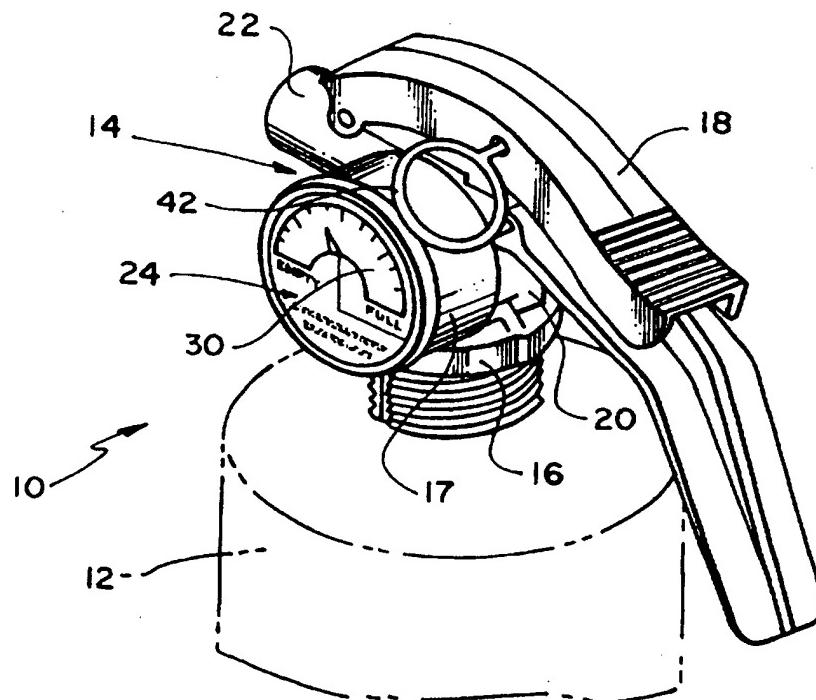
## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>6</sup> : <b>A62C 13/76</b>		A1	(11) International Publication Number: <b>WO 97/26944</b> (43) International Publication Date: <b>31 July 1997 (31.07.97)</b>
(21) International Application Number: <b>PCT/US97/01025</b> (22) International Filing Date: <b>23 January 1997 (23.01.97)</b> (30) Priority Data: 08/590,411                    23 January 1996 (23.01.96)                    US		(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(60) Parent Application or Grant (63) Related by Continuation US Filed on                    08/590,411 (CIP) 23 January 1996 (23.01.96)		Published <i>With international search report.</i>	
(71) Applicant ( <i>for all designated States except US</i> ): MIJA INDUSTRIES, INC. [US/US]; Plymouth Industrial Park, 35 Resnik Road, Plymouth, MA 02360 (US).			
(72) Inventor; and (75) Inventor/Applicant ( <i>for US only</i> ): MCSHEFFREY, Brendan, T. [US/US]; 35 Highland Avenue, Newton, MA 02160 (US).			
(74) Agent: FRENCH, Timothy, A.; Fish & Richardson P.C., 225 Franklin Street, Boston, MA 02110-2804 (US).			

(54) Title: SIGNALLING FIRE EXTINGUISHER

## (57) Abstract

A portable fire extinguisher (10) includes a tank (12) defining a volume containing a fire extinguishing material and further defining a tank outlet (16), and a valve assembly (14) mounted at the tank outlet. The valve assembly includes a valve housing (17), a valve (20) disposed relative to the tank outlet for metering release of fire extinguishing material from the volume, a valve trigger (18) mounted for movement of the valve between a first position for containing fire extinguishing material within the volume and a second position for metering release of fire extinguishing material, and a gauge (24) disposed in communication with the volume for display of pressure condition of fire extinguishing material within the volume. The portable fire extinguisher further includes an electronic circuit (26) mounted thereupon to issue a signal upon detection of a predetermined condition.



**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AM	Armenia	GB	United Kingdom	MW	Malawi
AT	Austria	GE	Georgia	MX	Mexico
AU	Australia	GN	Guinea	NE	Niger
BB	Barbados	GR	Greece	NL	Netherlands
BE	Belgium	HU	Hungary	NO	Norway
BF	Burkina Faso	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BG	Bulgaria	IT	Italy	PL	Poland
BJ	Benin	JP	Japan	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Romania
BY	Belarus	KG	Kyrgyzstan	RU	Russian Federation
CA	Canada	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapore
CH	Switzerland	LI	Liechtenstein	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LR	Liberia	SN	Senegal
CN	China	LT	Lithuania	SZ	Swaziland
CS	Czechoslovakia	LU	Luxembourg	TD	Chad
CZ	Czech Republic	LV	Latvia	TG	Togo
DE	Germany	MC	Monaco	TJ	Tajikistan
DK	Denmark	MD	Republic of Moldova	TT	Trinidad and Tobago
EE	Estonia	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Spain	ML	Mali	UG	Uganda
FI	Finland	MN	Mongolia	US	United States of America
FR	France	MR	Mauritania	UZ	Uzbekistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

SIGNALLING FIRE EXTINGUISHER

This invention relates to portable fire  
5 extinguishers, e.g. of the type for domestic, office or  
industrial use.

Background of the Invention

Portable fire extinguishers are provided for use  
in all manner of environments, typically situated in  
10 standby condition in an unobtrusive location selected for  
reasonably easy access in a fire emergency.

Summary of the Invention

According to one aspect of the invention, a  
portable fire extinguisher comprises a tank defining a  
15 volume containing a fire extinguishing material and  
further defining a tank outlet, and a valve assembly  
mounted at the tank outlet, the valve assembly comprising  
a valve housing, a valve disposed relative to the tank  
outlet for metering release of the fire extinguishing  
20 material from the volume, a valve trigger mounted for  
movement of the valve between a first position for  
containing the fire extinguishing material within the  
volume and a second position for metering release of the  
fire extinguishing material, a gauge disposed in  
25 communication with the volume for display of pressure  
condition of the fire extinguishing material within the  
volume, and an electronic circuit mounted to the valve  
housing and being adapted to issue a signal upon  
detection of a predetermined condition, the electronic  
30 circuit comprising an electroluminescent light panel and  
the signal comprising a visual signal, the visual signal  
being issued by illumination of the electroluminescent  
light panel.

Preferred embodiments of this aspect of the  
35 invention may include one or more of the following

- 2 -

additional features. The electronic circuit comprises an rf antenna and rf signal means and the signal comprises an rf signal; preferably the electronic circuit also comprises an rf signal receiver for receiving an rf signal from an external source. The electronic circuit comprises an electronic signal means and the signal comprises an electronic signal; preferably, the electronic circuit comprises an electronic signal receiver for receiving an electronic signal from an external source. The predetermined condition comprises a pressure condition within the tank. Where the predetermined condition within the tank comprises a low pressure condition, the gauge comprises a gauge pointer and a gauge scale, the gauge pointer being moveable relative to the gauge scale for indication of pressure, the circuit comprising the gauge pointer and a contact disposed in a region selected for interengagement of the contact and the gauge pointer as the tank approaches a predetermined low pressure condition. Where the predetermined condition within the tank comprises a high pressure condition, the gauge comprises a gauge pointer and a gauge scale, the gauge pointer being moveable relative to the gauge scale for indication of pressure, the circuit comprising the gauge pointer and a contact disposed in a region selected for interengagement of the contact and the gauge pointer as the tank approaches a predetermined high pressure condition. The predetermined condition comprises dislodgement of the portable fire extinguisher from an external support bracket. The signal comprises an audio signal, e.g. a recorded instructional message. Where the predetermined condition comprises an external condition, the electronic circuit comprises a detector of the predetermined external condition, the detector being adapted to actuate issue of the signal upon detection of the predetermined external

- 3 -

condition, e.g. smoke, lack of light, a signal from an external electronic circuit, e.g. lack of external power. Where the predetermined condition comprises an internal condition, the electronic circuit comprises a detector of 5 the predetermined internal condition, the detector being adapted to actuate issue of the signal upon detection of the predetermined internal condition, e.g. low battery power. The detector comprises a timer and the predetermined internal condition is lack of inspection 10 reset.

According to another aspect of the invention, a portable fire extinguisher comprises a tank defining a volume containing a fire extinguishing material and further defining a tank outlet, and a valve assembly 15 mounted at the tank outlet, the valve assembly comprising a valve housing, a valve disposed relative to the tank outlet for metering release of the fire extinguishing material from the volume, a valve trigger mounted for movement of the valve between a first position for 20 containing the fire extinguishing material within the volume and a second position for metering release of the fire extinguishing material, and a gauge disposed in communication with the volume for display of pressure condition of the fire extinguishing material within the 25 volume, the portable fire extinguisher further comprising an electronic circuit mounted thereupon and being adapted to issue a signal upon detection of a predetermined external condition, the electronic circuit comprising a detector of the predetermined external condition and the 30 detector being adapted to actuate issue of the signal upon detection of the predetermined external condition, the predetermined external condition being lack of light.

These and other features and advantages of the invention will be apparent from the following description 35 of a presently preferred embodiment, and from the claims.

- 4 -

Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a perspective view of a signalling fire extinguisher of the invention;

5 Fig. 2 is a front elevational view of the valve assembly of the signalling fire extinguisher of Fig. 1;

Fig. 3 is a rear elevational view of the valve assembly of the signalling fire extinguisher of Fig. 1;

10 Fig. 4 is a side elevational view of the valve assembly of the signalling fire extinguisher of Fig. 1; and

Fig. 5 is a top plan view of the valve assembly of the signalling fire extinguisher of Fig. 1.

15 Fig. 6 is another front elevational view of the valve assembly, similar to Fig. 2, the valve assembly housing being shown with the gauge removed to reveal the electronic circuit disposed therewithin.

Fig. 7 is a circuit diagram of one embodiment of an electronic circuit for a signalling fire extinguisher of the invention.

20 Fig. 8 is a similar circuit diagram of another embodiment of an electronic circuit for a signalling fire extinguisher of the invention.

Description of the Preferred Embodiments

Referring to Figs. 1-6, a portable fire extinguisher 10 of the invention consists of a tank 12 (shown in dashed lines) containing a fire extinguishing material, e.g. water, dry chemical or gas, and a valve assembly 14 mounted to releasably secure a tank opening 16. The valve assembly includes a body 17, e.g. an integral body formed of molded plastic, a trigger mechanism 18 for opening a valve 20 for release of fire extinguishing material, typically through a nozzle 22 (and, optionally, hose 23, Fig. 2) provided to direct the released material in a desired direction, e.g. at the base of a flame. The valve assembly further includes a

- 5 -

gauge 24, e.g. a Bourdon coiled tubing gauge of a type manufactured by MIJA Industries, Inc., of Plymouth, Massachusetts, to provide indication of the status of the fire extinguishing materials within the tank 12.

5 According to one embodiment of the present invention, the valve assembly 14 further includes an electronic circuit on circuit board 26 (Fig. 6) mounted to the valve assembly, beneath gauge 24, and powered, e.g., by a watch battery or the like disposed within  
10 compartment 28 (Fig. 3), also defined by the valve assembly. In the embodiment shown, the circuit further includes an electroluminescent light panel 30 mounted upon the face 25 of the valve gauge 24.

Referring also to Fig. 7, in a preferred  
15 embodiment of the invention, the electronic circuit 32 includes the valve gauge pointer 34 and a contact 36 located in a region upon the gauge face 25 selected for interengagement of the contact and the gauge pointer, e.g. when the contents of the tank are at a low pressure  
20 condition. Interengagement of the gauge pointer and contact completes the circuit to illuminate the light panel 30, thereby to generate a visual signal to passersby, warning of the low pressure condition of the extinguisher.

25 Other embodiments of the invention are within the following claims. For example, referring to Fig. 8, an electronic circuit 32' may include a flashing unit 46 for intermittent illumination of the light panel, thereby to better attract the attention of passersby, and also to  
30 conserve battery life.

The electronic circuit 32' may additionally or instead include a contact 40 located in a region selected for interengagement of the contact 40 and the gauge

- 6 -

pointer 34 when the contents of the tank 12 are at a high or overcharged pressure condition.

The electronic circuit 32 may include an audio signalling device 48 for emitting, e.g., a beeping sound, 5 instead of or in addition to the visual signal. The audio signal device may be triggered when the fire extinguisher is placed in use, e.g. upon removal of the pull pin 42 (Fig. 1) securing the trigger, or by removal of the extinguisher from a wall hanger 50 (Fig. 4), 10 thereby to trip a sensor, e.g. a pressure or proximity switch 52 mounted in a bracket arm 51 (Fig. 4) of the valve housing 17. The audio signal may consist of a recorded information message, e.g. instructions for use of the fire extinguisher including the type of fire for 15 which use is appropriate, e.g. papers, electrical, liquid, all types.

The electronic circuit 32 may include a battery condition sensor 50 to actuate the visual and/or the audio signal when a low battery condition is detected.

20 The electronic circuit 32 may also include a light sensor 52, e.g. of ambient light conditions, to actuate illumination of the light panel 30 in low or no light conditions, e.g. to signal the location of the extinguisher 10 at night or upon loss of power to 25 external lighting.

The light sensor 52 of electronic circuit 32 may also be equipped to sense other local conditions, e.g. smoke detector or fire, to actuate illumination of the light panel 30 and/or audio signal device 48 when smoke 30 or other indications of a fire are sensed, e.g. to signal the location of the extinguisher 10 when visibility is low.

The electronic circuit 32 may include a timer 54 set to actuate the visual and/or the audio signal after a

- 7 -

predetermined period of time, e.g. the recommended period between inspections, unless the timer is reset.

The electronic circuit 32 may be responsive to a signal from an external source, e.g. a system of smoke detectors, a fire extinguisher or suppression system, or the like, e.g. via a detachable signal wire 44 (Fig. 4) and/or via an internal rf antenna 46 (Fig. 4), to actuate the visual and/or the audio signal.

The electronic circuit 32 may also include an encoded identification specific to each fire extinguisher for receiving and dispatching signals or messages, e.g. of extinguisher condition or local status, via the detachable signal wire 44 and/or the internal rf antenna 46, identifiable as relating to that extinguisher, to a central station and/or to other elements of a home or facility security system.

What is claimed is:

- 8 -

1. A portable fire extinguisher comprising:  
a tank defining a volume containing a fire  
extinguishing material and further defining a tank  
outlet, and  
5 a valve assembly mounted at said tank outlet, said  
valve assembly comprising  
a valve housing,  
a valve disposed relative to said tank outlet  
for metering release of the fire extinguishing material  
10 from said volume,  
a valve trigger mounted for movement of said  
valve between a first position for containing the fire  
extinguishing material within said volume and a second  
position for metering release of the fire extinguishing  
15 material,  
a gauge disposed in communication with said  
volume for display of pressure condition of the fire  
extinguishing material within said volume, and  
an electronic circuit mounted to said valve  
20 housing and being adapted to issue a signal upon  
detection of a predetermined condition, said electronic  
circuit comprising an electroluminescent light panel and  
said signal comprising a visual signal, said visual  
signal being issued by illumination of said  
25 electroluminescent light panel.
2. The portable fire extinguisher of claim 1,  
wherein said electronic circuit comprises an rf antenna  
and rf signal means and said signal comprises an rf  
signal.
- 30 3. The portable fire extinguisher of claim 2,  
wherein said electronic circuit comprises an rf signal  
receiver for receiving an rf signal from an external  
source.

- 9 -

4. The portable fire extinguisher of claim 1,  
wherein said electronic circuit comprises an electronic  
signal means and said signal comprises an electronic  
signal.

5 5. The portable fire extinguisher of claim 4,  
wherein said electronic circuit comprises an electronic  
signal receiver for receiving an electronic signal from  
an external source.

10 6. The portable fire extinguisher of claim 2,  
wherein said electronic circuit comprises an electronic  
signal means and said signal comprises an electronic  
signal.

15 7. The portable fire extinguisher of claim 6,  
wherein said electronic circuit comprises an electronic  
signal receiver for receiving an electronic signal from  
an external source.

8. The portable fire extinguisher of claim 1, 2,  
4 or 6, wherein said predetermined condition comprises a  
pressure condition within said tank.

20 9. The portable fire extinguisher of claim 8,  
wherein said predetermined condition within said tank  
comprises a low pressure condition, said gauge comprising  
a gauge pointer and a gauge scale, said gauge pointer  
being moveable relative to said gauge scale for  
25 indication of pressure, said circuit comprising said  
gauge pointer and a contact disposed in a region selected  
for interengagement of said contact and said gauge  
pointer as said tank approaches a predetermined low  
pressure condition.

- 10 -

10. The portable fire extinguisher of claim 8, wherein said predetermined condition within said tank comprises a high pressure condition, said gauge comprising a gauge pointer and a gauge scale, said gauge 5 pointer being moveable relative to said gauge scale for indication of pressure, said circuit comprising said gauge pointer and a contact disposed in a region selected for interengagement of said contact and said gauge pointer as said tank approaches a predetermined high 10 pressure condition.

11. The portable fire extinguisher of claim 1, 2 4 or 6, wherein said predetermined condition comprises dislodgement of said portable fire extinguisher from an external support bracket.

15 12. The portable fire extinguisher of claim 1, 2, 4 or 6, wherein said signal comprises an audio signal.

13. The portable fire extinguisher of claim 12, wherein said audio signal comprises a recorded instructional message.

20 14. The portable fire extinguisher of any one of claims 1-7, wherein said predetermined condition comprises an external condition, and said electronic circuit comprises a detector of said predetermined external condition, said detector being adapted to 25 actuate issue of said signal upon detection of said predetermined external condition.

15. The portable fire extinguisher of claim 14, wherein said predetermined external condition is smoke.

- 11 -

16. The portable fire extinguisher of claim 14, wherein said predetermined external condition is lack of light.

17. The portable fire extinguisher of claim 14, 5 wherein said predetermined external condition is a signal from an external electronic circuit.

18. The portable fire extinguisher of claim 17, wherein said predetermined external condition is lack of external power.

10 19. The portable fire extinguisher of any one of claims 1-7, wherein said predetermined condition comprises an internal condition and said electronic circuit comprises a detector of said predetermined internal condition, said detector being adapted to 15 actuate issue of said signal upon detection of said predetermined internal condition.

20. The portable fire extinguisher of claim 19, wherein said predetermined internal condition is low battery power.

20 21. The portable fire extinguisher of claim 19, wherein said detector comprises a timer and said predetermined internal condition is lack of inspection reset.

22. A portable fire extinguisher comprising:  
25 a tank defining a volume containing a fire extinguishing material and further defining a tank outlet, and  
a valve assembly mounted at said tank outlet, said valve assembly comprising

- 12 -

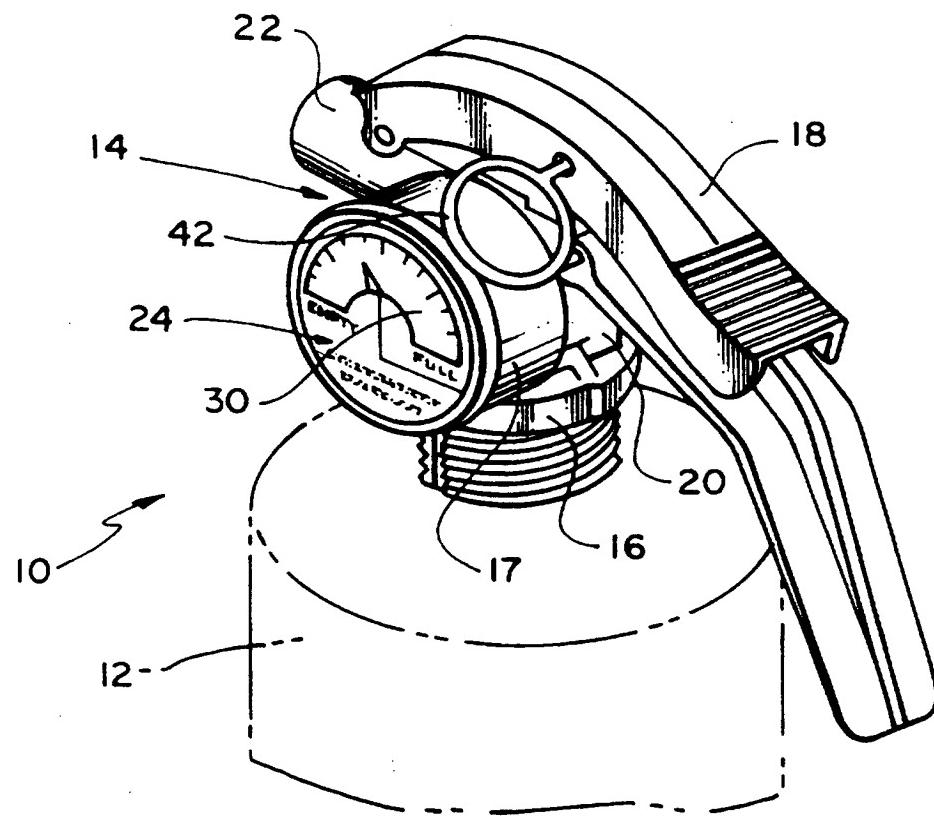
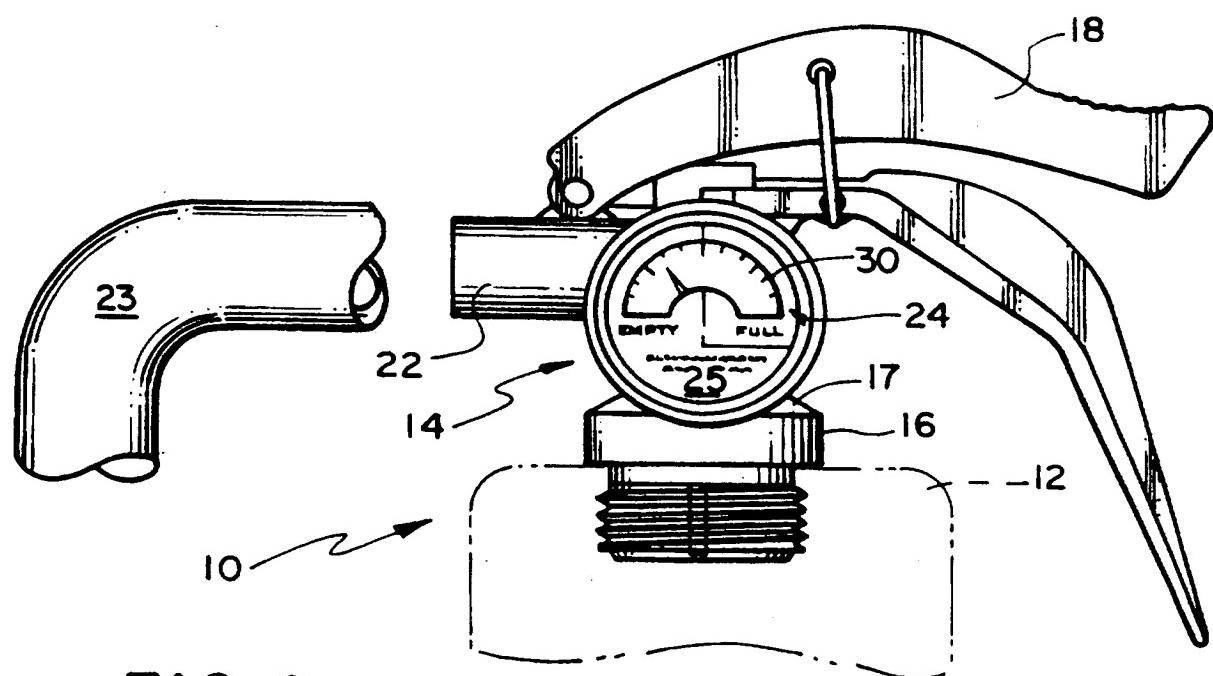
a valve housing,  
a valve disposed relative to said tank outlet  
for metering release of the fire extinguishing material  
from said volume,

5 a valve trigger mounted for movement of said  
valve between a first position for containing the fire  
extinguishing material within said volume and a second  
position for metering release of the fire extinguishing  
material, and

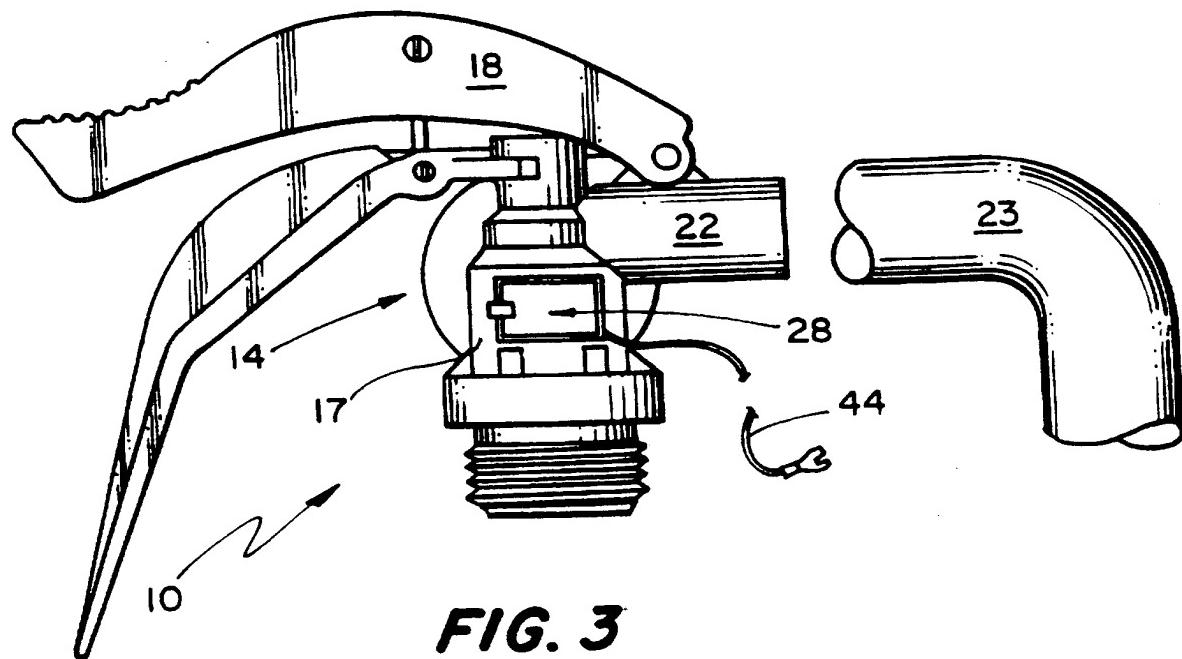
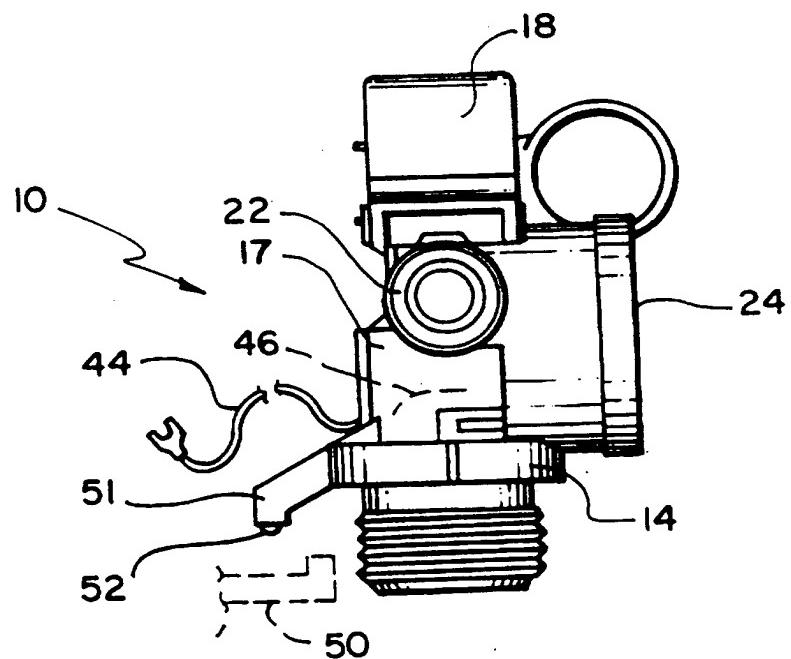
10 a gauge disposed in communication with said  
volume for display of pressure condition of the fire  
extinguishing material within said volume,

said portable fire extinguisher further comprising  
an electronic circuit mounted thereupon and being adapted  
15 to issue a signal upon detection of a predetermined  
external condition, said electronic circuit comprising a  
detector of said predetermined external condition and  
said detector being adapted to actuate issue of said  
signal upon detection of said predetermined external  
20 condition, said predetermined external condition being  
lack of light.

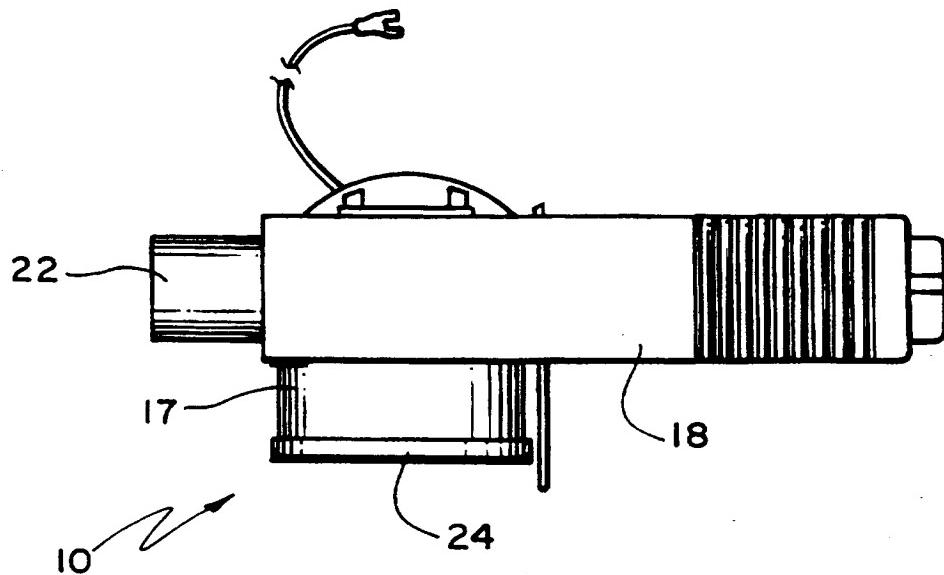
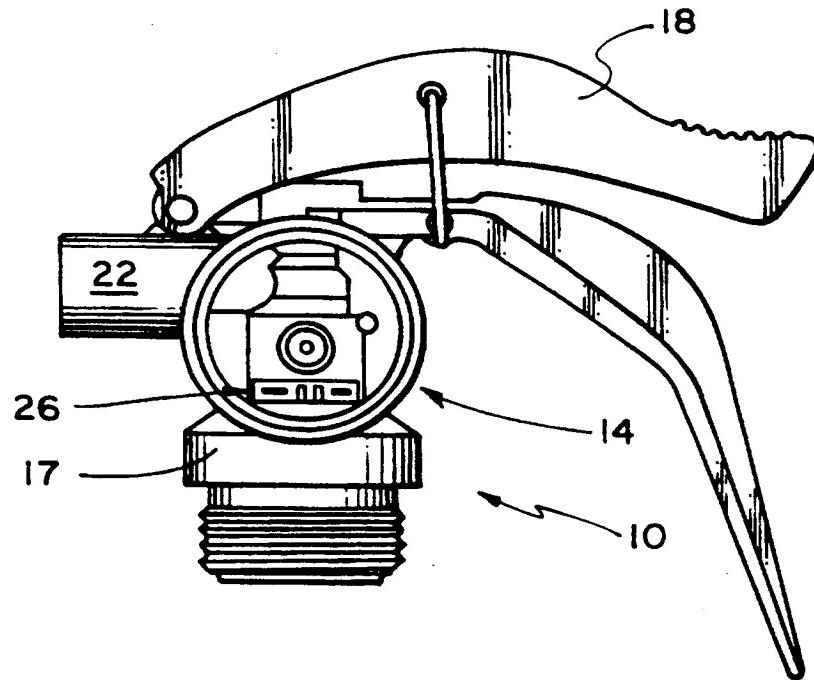
1/5

**FIG. 1****FIG. 2**

2/5

**FIG. 3****FIG. 4**

3/5

**FIG. 5****FIG. 6**

4/5

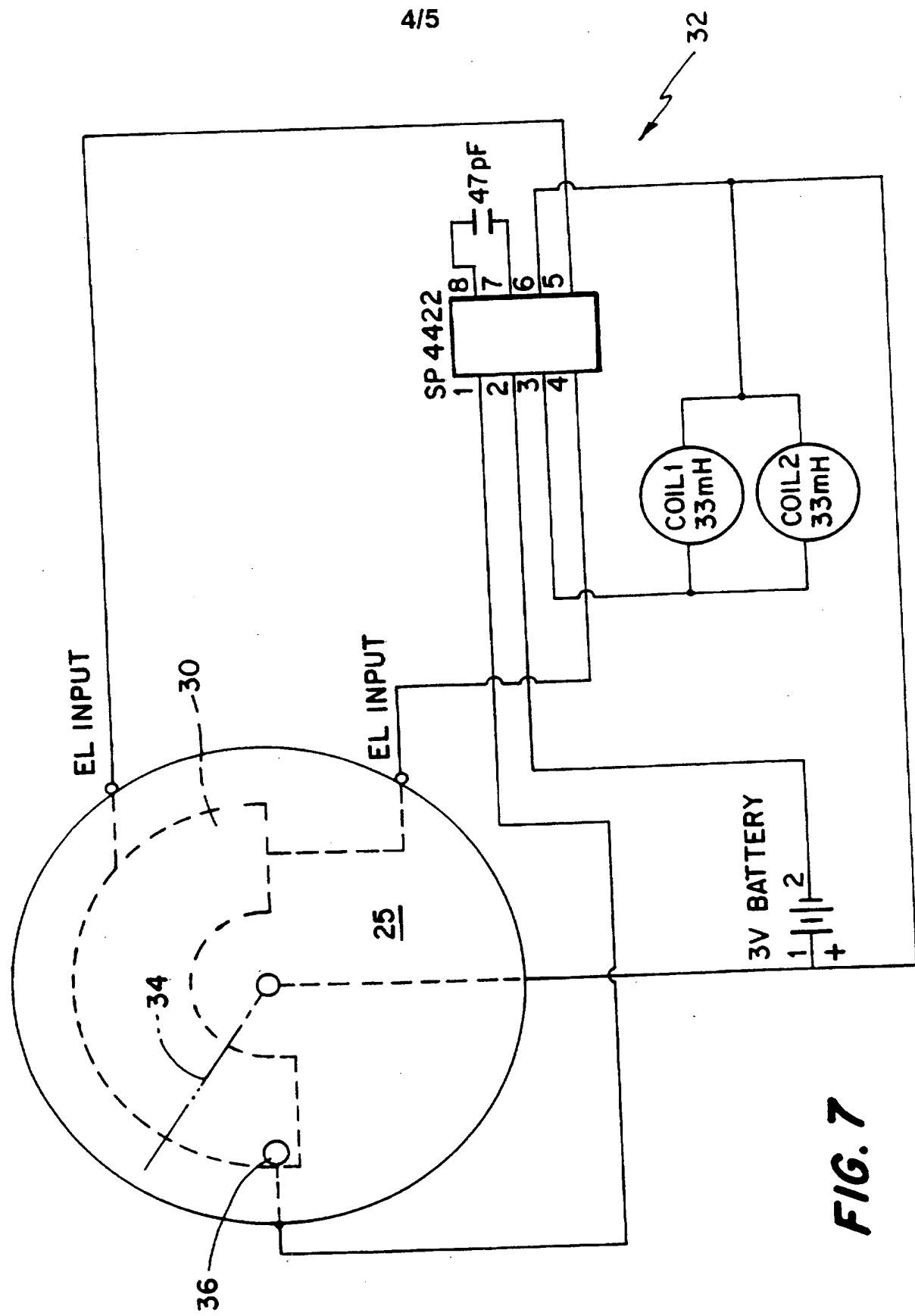


FIG. 7

5/5

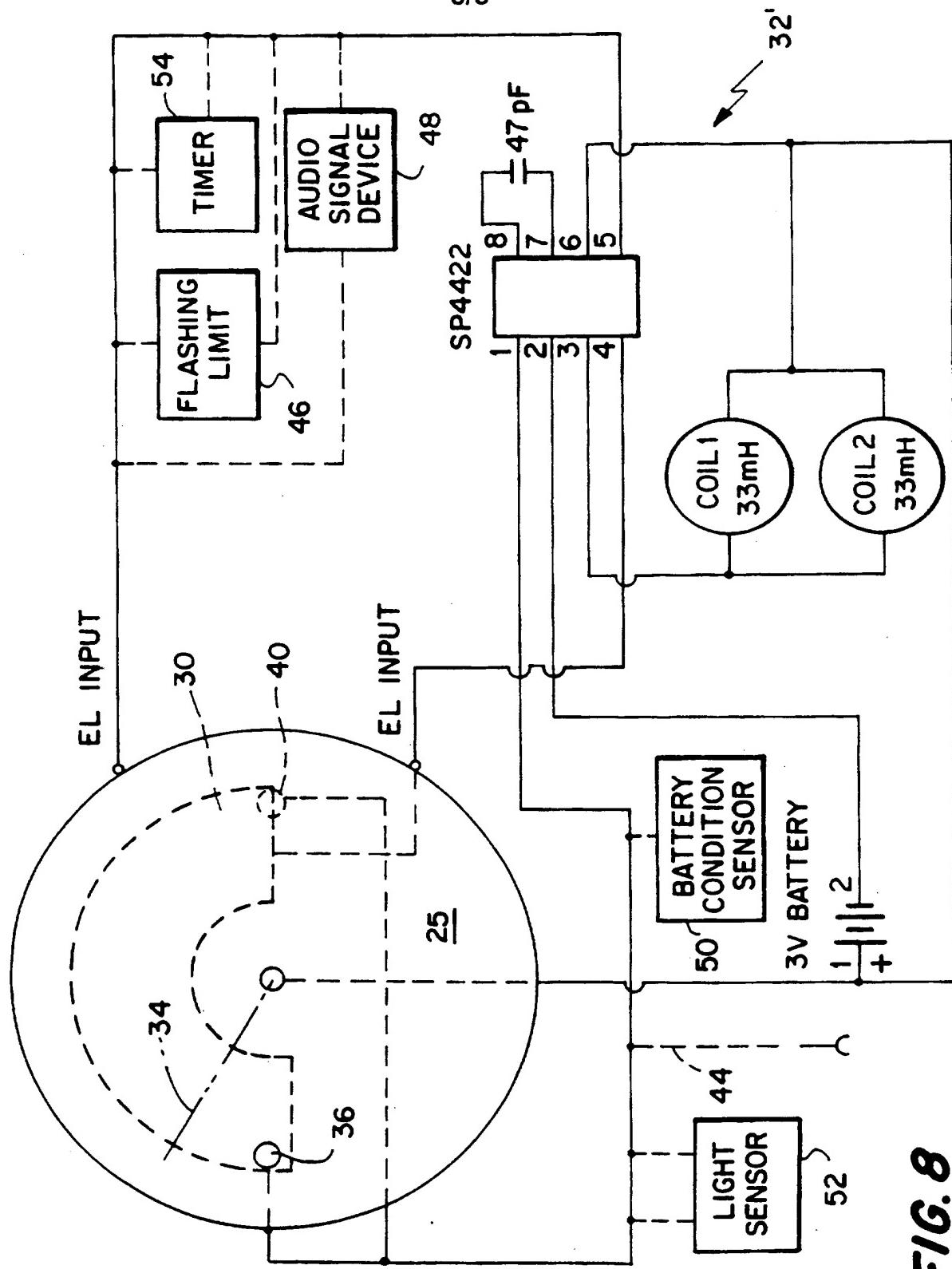


FIG. 8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US97/01025

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : A62C 13/76  
US CL : 169/75; 340/600, 626, 688, 693; 116/DIG35

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 169/23, 30, 75; 340/600, 614, 626, 688, 693, 815.45; 73/732; 116/DIG35

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2,676,931 A (SIMON-BERIL) 04 DECEMBER 1992 See entire document.	1, 4, 5, 8-15, 19-21 -----
Y		2, 3, 6, 7; 17, 18
Y	US 4,418,336 A (TAYLOR) 29 NOVEMBER 1983 See entire document.	1, 4, 5, 8-12, 14; 2, 3, 6, 7; 13; 17-20 -----
A		16, 22

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

• Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
• "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
• "E" earlier document published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
• "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
• "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
• "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search

24 FEBRUARY 1997

Date of mailing of the international search report

11 MAR 1997

Name and mailing address of the ISA/US  
Commissioner of Patents and Trademarks  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231

Faxsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

ANDREW C. PIKE

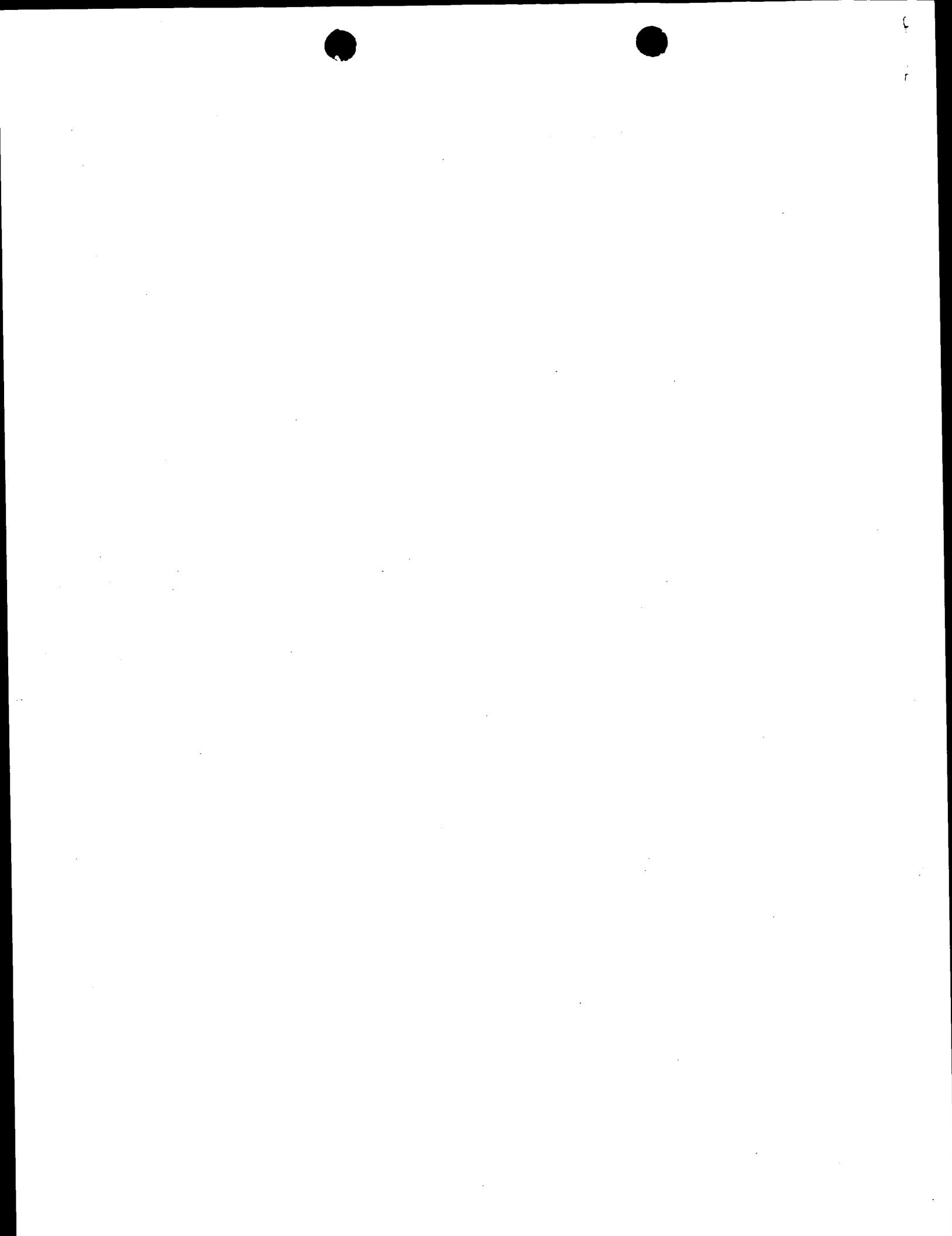
Telephone No. (703) 308-3423

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US97/01025
---

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y ---- A	US 5,153,567 A (CHIMENTO) 06 OCTOBER 1992 See entire document.	1, 4, 5, 8-10, 12, 14, 15; 2, 3, 6, 7; 13; 17-20  ----- 16, 22
Y	US 5,357,242 A (MORGANO ET AL.) 18 OCTOBER 1994 See entire document.	1, 4, 5, 8-12, 14, 15; 2, 3, 6, 7; 13; 17-20
Y	US 4,531,114 A (TOPOL ET AL.) 23 JULY 1985 See entire document.	2, 3, 6, 7
Y	US 5,460,228 A (BUTLER) 24 OCTOBER 1995 See entire document.	13
Y	US 4,419,658 A (JAROSZ ET AL.) 06 DECEMBER 1983 See entire document.	17-20





## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C08F 279/02, C08L 51/04, C08F 291/02</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/62975</b> (43) Date de publication internationale: 9 décembre 1999 (09.12.99)
(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR99/01272</b>		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Date de dépôt international: 31 mai 1999 (31.05.99)		Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(30) Données relatives à la priorité: 98/06940 3 juin 1998 (03.06.98) FR			
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).			
(72) Inventeur; et			
(75) Inventeur/Déposant ( <i>US seulement</i> ): BOUTILLIER, Jean-Marc [FR/FR]; 14, rue Michelet, F-64000 Pau (FR).			
(74) Mandataire: COLOMBIER, Christian; Elf Stochem S.A., DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).			

(54) Title: SHOCK VINYLAROMATIC POLYMER BY POLYMERISATION OF A VINYLAROMATIC MONOMER IN THE PRESENCE OF A STABLE FREE RADICAL AND A POLYMERISATION INITIATOR

(54) Titre: POLYMER VINYLAROMATIQUE CHOC PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION

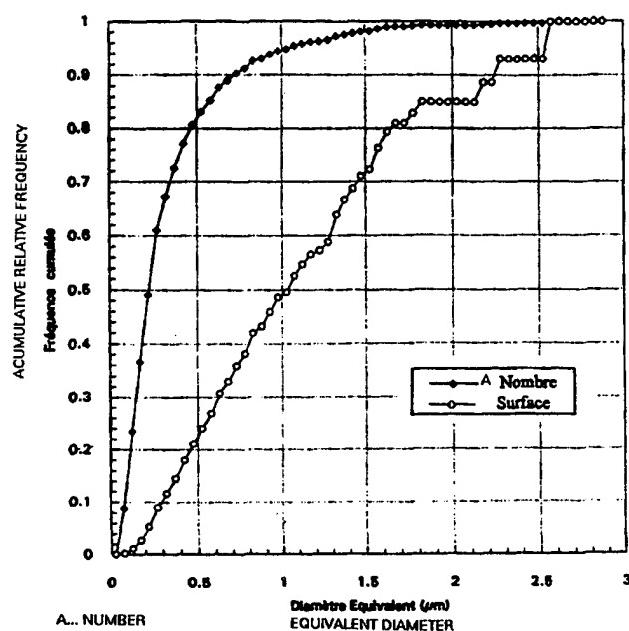
#### (57) Abstract

The invention concerns a method for preparing a composition comprising a vinylaromatic polymer enclosing rubber nodules. The invention is characterised in that it includes a step for polymerising at least one vinylaromatic monomer in the presence of rubber, a polymerisation initiator and a stable free radical, said step being such that  $[Fsfr \times (SFR)] : [Famo \times (AMO)]$  ranges from 0.05 to 1,  $Fsfr$  and  $Famo$  representing the functionality of the stable free radical and the initiator respectively and  $(SFR)$  and  $(AMO)$  representing the molar quantities of the stable free radical and the initiator respectively. The final composition is particularly resistant to shocks and/or shiny.

#### (57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc. Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que  $[Fsfr \times (SFR)] : [Famo \times (AMO)]$  va de 0,05 à 1,  $Fsfr$  et  $Famo$  représentant respectivement la fonctionnalité du radical libre stable et de l'amorceur et  $(SFR)$  et  $(AMO)$  représentant les quantités molaires respectivement de radical libre stable et d'amorceur. La composition finale est particulièrement résistante aux chocs et/ou brillante.

HISTOGRAMS IN NUMBER AND 2D SURFACE EXAMPLE 1  
Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 1



**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Biélorussie	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**POLYMER VINYLAROMATIQUE CHOC  
PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE  
EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET  
D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION.**

5

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition vinylaromatique choc, c'est-à-dire d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc.

La demande de brevet EP 0726280 enseigne qu'il est possible de réaliser un polystyrène choc par polymérisation d'un monomère vinylaromatique en présence d'un polybutadiène et d'un radical libre stable.

Le brevet EP 0048389 enseigne qu'il est possible d'obtenir un polystyrène choc dont les nodules se présentent essentiellement sous la forme de capsules, dès lors qu'un copolymère styrène-butadiène est utilisé comme caoutchouc.

Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que

- si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le milieu de polymérisation,
- si FSFR représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-à-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,
- si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de polymérisation dans le milieu de polymérisation,
- si FAMO représente la fonctionnalité de l'amorceur, c'est-à-dire le nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque molécule d'amorceur est capable de générer, on a la relation :

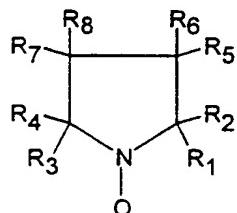
$$35 \quad 0,05 < \frac{FSFR \times (SFR)}{FAMO \times (AMO)} < 1,$$

et de préférence :

$$0,05 < \frac{FSFR \times (SFR)}{FAMO \times (AMO)} < 0,5.$$

5

Comme exemple de radical libre stable dont la fonctionnalité FSFR est égale à 1, on peut citer une molécule représentée par

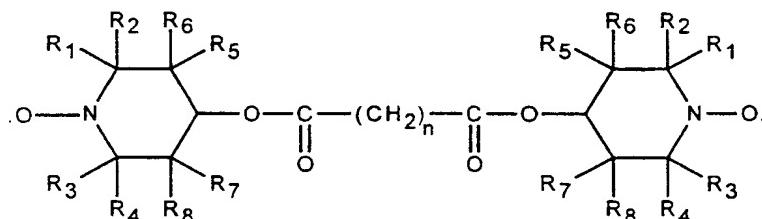


10

dont les groupements R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 et R8 représentent des radicaux alkyle.

Comme exemple de radical libre stable dont la fonctionnalité FSFR est égale à 2, on peut citer une molécule représentée par :

15

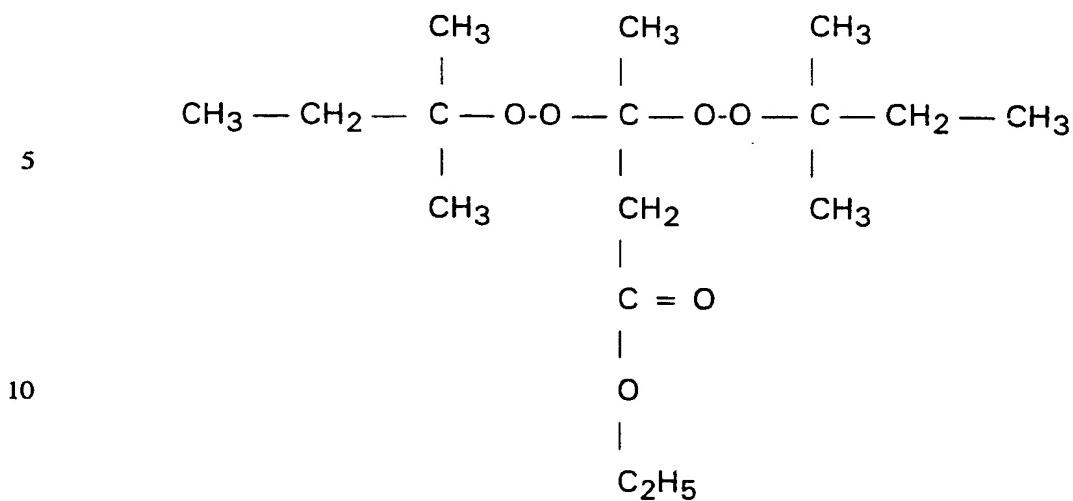


dont les groupements R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 représentent des radicaux alkyle et n représente un nombre entier non nul.

20

Comme exemple d'amorceur dont la fonctionnalité FAMO est de 2, on peut citer le peroxyde de dicumyle.

Comme exemple d'amorceur dont la fonctionnalité FAMO est de 4, on peut citer le 3,3-di(tert-amylperoxy)-butyrate d'éthyle que l'on peut représenter par :



car il contient deux enchaînements — O — O — susceptibles chacun de 15 générer deux sites présentant l'état de radical libre, à savoir — O•.

Grâce à l'utilisation d'un rapport [FSFR x (SFR)] / [FAMO x (AMO)] particulier, un domaine de polymérisation est défini à l'intérieur duquel il est possible de contrôler et de choisir la morphologie ainsi que la distribution des tailles de nodules de la composition choc.

20 De plus, le procédé selon l'invention est rapide, malgré l'usage de radical libre stable qui tend généralement à ralentir la polymérisation.

Les morphologies suivantes de nodules de caoutchouc peuvent être obtenues :

- la morphologie de type "salami", ce qui signifie que la particule 25 de caoutchouc contient plusieurs occlusions, généralement sensiblement sphériques, mais non concentriques, de polymère vinylaromatique,

- la morphologie de type "labyrinthe", ce qui signifie que la particule de caoutchouc contient plusieurs occlusions allongées, courbés, généralement non sphériques, généralement dissymétriques, de polymère 30 vinylaromatique,

- la morphologie de type "oignon", ce qui signifie que la particule de caoutchouc est sensiblement sphérique et contient, concentrique ment par rapport à elle-même, plusieurs occlusions de polymère vinylaromatique contenues les unes dans les autres,

35 - la morphologie de type "capsule", ce qui signifie que la particule de caoutchouc, généralement sensiblement sphérique, contient une seule occlusion de polymère vinylaromatique.

Les morphologies "salami", "labyrinthe" et "oignon" peuvent être appelées morphologies "multi-occlusions". Elles sont généralement sensiblement plus grosses que les capsules.

5 Ces morphologies jouent en particulier sur les propriétés choc et la brillance des compositions finales.

Lorsque, pour un taux de caoutchouc donné et un caoutchouc donné, le greffage est plus faible, les nodules se présentent essentiellement sous la forme de salami.

A l'intérieur du domaine de polymérisation ci-dessus défini, il est 10 possible, pour un taux de caoutchouc donné et un caoutchouc donné, d'augmenter la proportion de nodules se présentant sous la forme de labyrinthe, d'oignon ou de capsules, en augmentant le greffage du caoutchouc.

Il est possible d'augmenter encore la proportion de nodules se 15 présentant sous la forme de capsules en augmentant encore le greffage du caoutchouc. Il est possible de favoriser la formation de capsules par rapport aux autres morphologies en utilisant un caoutchouc de plus faible viscosité.

Les avantages de l'invention, en particulier la possibilité d'obtenir 20 une forte proportion de nodules se présentant sous la forme de labyrinthe, oignon ou capsule, voire une morphologie essentiellement sous la forme de capsules, peuvent être obtenus à partir de caoutchouc ne comprenant pas d'unité polymérisé de monomère vinylaromatique et peuvent être obtenues en utilisant un homopolybutadiène comme caoutchouc.

25 Par greffage du caoutchouc, on entend le greffage du caoutchouc par le monomère vinylaromatique présent dans le milieu de polymérisation.

Le greffage du caoutchouc peut être augmenté en :

- utilisant un amorceur au pouvoir greffant plus élevé,
- 30 - augmentant la température de polymérisation,
- augmentant la quantité d'amorceur.

Le pouvoir greffant de l'amorceur peut être déterminé par des tests comparatifs de routine en analysant la morphologie induite par la nature de l'amorceur. Le pouvoir greffant de l'amorceur est d'autant plus 35 élevé qu'il tend à générer les morphologies suivantes données dans le sens d'une augmentation du pouvoir greffant : salami, puis oignon ou labyrinthe, puis capsule. Des quantités très élevées d'amorceur, par exemple telles que le rapport du produit (AMO) x FAMO sur la quantité

molaire de monomère vinylaromatique, soit supérieur à  $2.10^{-4}$ , voire supérieur à  $4.10^{-4}$ , voire supérieur à  $6.10^{-4}$ , peuvent être introduites. De telles quantités ne sont pas habituelles pour les procédés de polymérisation de monomères vinylaromatique car elles provoquent de 5 forts dégagements de chaleur difficiles à évacuer et pouvant être dangereux. Dans le cadre de la présente invention, la demanderesse a pu constater que des dégagements de chaleur inférieurs à ceux habituellement observés compte tenu des quantités d'amorceur utilisés, étaient générés. Ce phénomène permet l'utilisation de fortes quantités 10 d'amorceur, permettant de ce fait de contrôler à loisir le greffage et la morphologie des particules.

Le procédé selon l'invention permet l'obtention de compositions particulièrement résistantes aux chocs et/ou particulièrement brillantes, avec une vitesse de polymérisation élevée.

15 Le procédé selon l'invention mène à des compositions présentant une fluidité élevée et un point vicat élevé, le cas échéant en combinaison avec une résistance aux chocs élevée.

Pour le cas où l'on recherche une composition dont une propriété essentielle est la résistance aux chocs (ci-après appelée composition 20 "choc"), il est recommandé de chercher des conditions telles que les nodules de caoutchouc présentent à la fois partiellement une morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement une morphologie oignon et/ou capsule. De plus, il est recommandé de chercher des conditions telles que la distribution des tailles de nodule soit élargie et soit même 25 bimodale. Dans le cadre de la présente invention, lorsqu'une composition comprend au moins partiellement des nodules de type salami et/ou labyrinthe et que les conditions de greffage sont augmentées, on observe une augmentation de la quantité de nodules de type capsule et la brillance de la composition s'en trouve augmentée. Par ailleurs, pour ce type de 30 composition "choc" comprenant des nodules de type salami et/ou labyrinthe, la distribution des tailles de nodule est plus large qu'une compositions provenant du même procédé mais dans lequel aucun radical libre stable n'aurait été introduit. Une telle composition présente une forte résistance aux chocs. Pour ce type de composition "choc", le procédé 35 selon l'invention permet une bonne valorisation du caoutchouc, c'est-à-dire qu'il mène à des compositions présentant une forte résistance aux chocs pour une relativement faible quantité de caoutchouc.

Une telle composition "choc" est de préférence telle que dans une de ses coupes,

- 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 5 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ,

- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ ,

- 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, 10 correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ .

Lorsque le greffage des particules est relativement faible, la morphologie des particules, en fonction des domaines de taille des diamètres équivalents est la suivante :

15 • 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,

• 1 à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,

20 • supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.

Lorsque le greffage des particules est plus élevé, la morphologie des particules, en fonction des domaines de taille est la suivante :

• 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,

25 • 1 à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,

• supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe,

Les compositions "choc" peuvent notamment servir à la 30 réalisation d'articles moulés par injection dans le domaine de l'audio-vidéo (coffrets de téléviseurs ou de magnétoscopes) ou de la bureautique (coffrets d'ordinateurs, d'imprimantes ou de télécopieurs). Pour ces réalisations, il est nécessaire de pouvoir disposer de compositions présentant à la fois une fluidité élevée (pour faciliter l'injection), une 35 résistance aux chocs élevés et une température vicat élevée (pour améliorer la tenue à chaud, c'est-à-dire limiter les déformations dues à la chaleur). L'invention permet l'obtention de compositions présentant ces combinaisons de propriétés.

Le procédé selon l'invention peut également mener à une composition dont les nodules de caoutchouc se présentent essentiellement sous la forme de capsules. Une telle composition (ci-après appelée composition "brillante") présente une forte brillance et est généralement essentiellement monomodale. Une telle composition peut être obtenue en exerçant un fort greffage lors de la polymérisation et en utilisant un caoutchouc de suffisamment faible viscosité. Il est également important de prendre garde à ce que l'agitation lors de la polymérisation exerce un cisaillement suffisant pour que la morphologie capsule soit obtenue. Une telle composition "brillante" est telle que dans une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 µm.

Les compositions "brillantes" présentent également une bonne transparence, ce qui se traduit par de faibles valeurs de Haze. De très faibles valeurs de Haze peuvent être obtenues malgré l'utilisation d'homopolybutadiène alors que dans l'art antérieur, on utilise généralement comme caoutchouc un copolymère styrène-butadiène pour faire baisser le Haze. Le cas échéant, afin encore d'améliorer la transparence, il est possible de mélanger ces compositions "brillantes" à du polystyrène cristal. Ces compositions brillantes, alliées ou non à du polystyrène cristal trouvent notamment une utilisation dans le domaine de l'emballage pour la réalisation par thermoformage de pots, gobelets, barquettes dont l'épaisseur moyenne de la paroi est généralement comprise entre 25 et 750 microns et plus particulièrement entre 50 et 250 microns.

Dans tous les cas, notamment dans celui des compositions "choc" et "brillante", la composition finale comprend une matrice d'un polymère vinylaromatique entourant des particules d'un caoutchouc, ladite composition comprenant également un radical libre stable et/ou un groupement générateur d'un radical libre stable faisant partie d'une chaîne de polymère. En effet, le radical libre stable peut se trouver essentiellement sous forme libre, et/ou sous forme liée par une liaison covalente à une chaîne de polymère. Généralement, la tendance d'un groupement générateur de radical libre stable à libérer son radical libre stable augmente avec la température. La composition finale est donc plus ou moins riche en radical libre stable ou groupement générateur de radical libre stable, suivant l'intensité du traitement de dévolatilisation réalisé sur

la dite composition et également suivant la nature du radical libre stable ou du groupement générateur d'un radical libre stable. Le traitement de dévolatilisation est d'autant plus intense que sa durée est longue et/ou sa température est élevée et/ou son vide est poussé.

5 Du fait de la présence d'un radical libre stable et/ou groupement générateur d'un radical libre stable, la composition finale présente une résistance améliorée à la dépolymérisation à chaud et aux ultraviolets.

De plus, grâce à la possibilité d'utiliser de fortes quantités d'amorceur de polymérisation, notamment de la famille des peroxydes, le  
10 greffage du caoutchouc par le monomère vinylaromatique est amélioré, ce qui a pour effet de diminuer, pour une température donnée, le retrait du matériau. Cette amélioration engendre une diminution de la vitesse de combustion du matériau, ce qui est un avantage appréciable, notamment dans le domaine de l'audio-vidéo ou de la bureautique.

15 Le caoutchouc peut par exemple présenter une viscosité allant de 15 à 300 mPa.s mesurée à 25 °C à 5 % en poids dans le styrène.

Le caoutchouc, notamment dans le cas d'un polybutadiène, présente généralement une masse moléculaire moyenne en poids ( $M_w$ ), exprimée en g/mole, allant de 110 000 à 350 000, et de préférence de  
20 150 000 à 300 000, et présente généralement une masse moléculaire moyenne en nombre ( $M_n$ ), exprimée en g/mole, allant de 50 000 à 250 000, et de préférence de 70 000 à 200 000.

A titre d'exemple, pour le cas où l'on cherche à réaliser une composition "choc", c'est-à-dire comprenant à la fois partiellement des  
25 nodules à la morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement des nodules à la morphologie oignon et/ou capsule, on peut utiliser un homopolybutadiène dont la viscosité va de 60 à 300 mPa.s mesurée à 25°C à 5 % en poids dans le styrène. Dans le cas d'une telle composition "choc", le caoutchouc, notamment dans le cas d'un polybutadiène,  
30 présente de préférence une masse moléculaire moyenne en poids, allant de 175 000 à 350 000 et de manière encore préférée de 200 000 à 300 000, et présente de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre, allant de 70 000 à 250 000 et manière encore préférée de 90 000 à 200 000.

35 A titre d'exemple, pour le cas où l'on cherche à réaliser une composition "brillante", c'est-à-dire dont l'essentiel des nodules se présentent sous la forme de capsules, on peut utiliser un homopolybutadiène dont la viscosité va de 15 à 60 mPa.s mesurée à

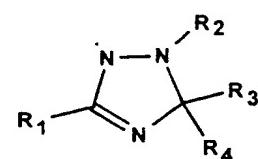
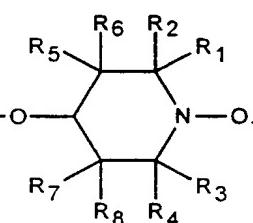
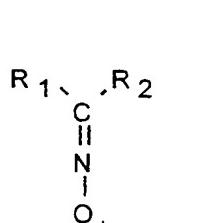
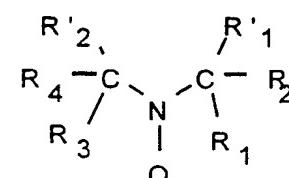
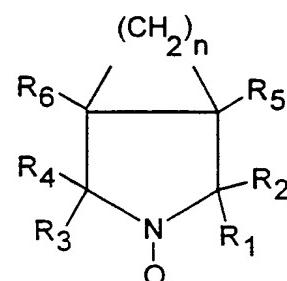
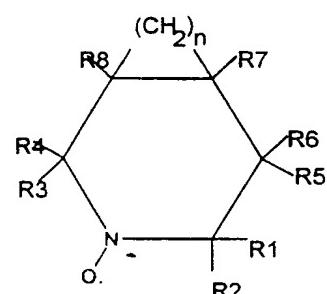
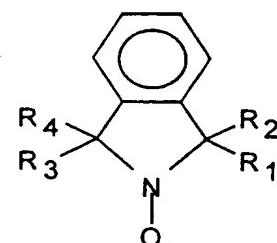
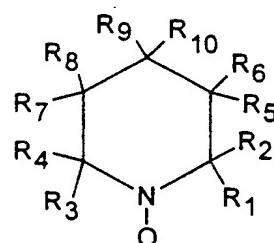
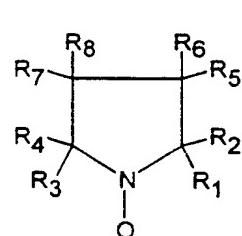
25°C à 5 % en poids dans le styrène. Dans le cas d'une telle composition "brillante", le caoutchouc, notamment dans le cas d'un polybutadiène, présente de préférence une masse moléculaire moyenne en poids, allant de 110 000 à 200 000, et de préférence, allant de 150 000 à 200 000,  
5 et présente de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 200 000 et de manière encore préférée de 70 000 à 150 000.

Il ne faut pas confondre un radical libre stable avec les radicaux libres dont la durée de vie est éphémère (quelques millisecondes) comme  
10 les radicaux libres issus des amorceurs habituels de polymérisation comme les peroxydes, hydroperoxydes et amorceurs de type azoïques. Les radicaux libres amorceurs de polymérisation tendent à accélérer la polymérisation. Au contraire, les radicaux libres stables tendent généralement à ralentir la polymérisation. On peut généralement dire  
15 qu'un radical libre est stable au sens de la présente invention s'il n'est pas amorceur de polymérisation et si, dans les conditions d'utilisation de la présente invention, la durée moyenne de vie du radical est d'au moins cinq minutes. Au cours de cette durée moyenne de vie, les molécules du radical libre stable alternent en permanence l'état de radical et l'état de  
20 groupement lié par une liaison covalente à une chaîne de polymère. Bien entendu, il est préférable que le radical libre stable présente une bonne stabilité pendant toute la durée de son utilisation dans le cadre de la présente invention. Généralement, un radical libre stable peut être isolé à l'état de radical à la température ambiante. Un radical libre stable est  
25 suffisamment stable pour que son état de radical libre puisse être caractérisé par les méthodes spectroscopiques.

Il est rappelé que la notion de radical libre stable est connue de l'homme du métier pour désigner un radical tellement persistant et non réactif vis-à-vis de l'air et de l'humidité dans l'air ambiant, que le radical  
30 pur peut être manipulé et stocké sans plus de précautions à la température ambiante que le sont la majorité des produits chimiques commerciaux (voir à ce sujet D. Griller et K. Ingold, Accounts of Chemical Research, 1976, 9, 13-19, ou Organic Chemistry of Stable Free Radicals, A. Forrester et coll., Academic Press, 1968).

35 La famille des radicaux libres stables inclut notamment les composés agissant comme inhibiteurs de polymérisation radicalaire pour le stockage de monomères, les radicaux nitroxyles stables c'est-à-dire

comprenant le groupement  $=N-O^\bullet$ . On peut utiliser comme radical libre stable par exemple les radicaux représentés par les formules suivantes:



dans lesquelles n représente un nombre entier non nul et R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2 pouvant être identiques ou différents représentent un atome d'halogène tel que le chlore, le brome ou l'iode, un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé tels qu'un radical alkyle ou phényle, ou un groupement ester  $-COOR$  ou un groupement alcoxyle  $-OR$ , ou un groupement phosphonate  $-PO(OR)_2$ , ou une chaîne de polymère pouvant par exemple être une chaîne de polyméthacrylate de méthyle, de polybutadiène, de polyoléfine comme de polyéthylène ou de polypropylène, mais étant de préférence une chaîne de polystyrène, et dans lesquelles R5, R6, R7, R8, R9 et R10, pouvant être identiques ou différent, peuvent être choisis dans la même famille de

groupement que celle qui vient d'être envisagée pour R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2, et de plus peuvent représenter un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyde -OH, un groupement acide tel que -COOH ou -PO(OH)<sub>2</sub> ou -SO<sub>3</sub>H.

En particulier, le radical libre stable peut être le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy commercialisé sous la marque PROXYL, le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy, généralement commercialisé sous la dénomination TEMPO, le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy commercialisé sous la dénomination 4-hydroxy TEMPO, ou le bis(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)sébacate commercialisé sous la marque CXA 5415 par la société Ciba Specialty Chemical.

Le radical libre stable peut également être choisi dans la liste suivante :

- 15     - N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- 20     - N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy,
- 2,4,6-tri-tert-butylphenoxy.

25     Dans le cadre de la présente demande, le radical libre stable n'est pas introduit dans le milieu de polymérisation sous une forme liée au caoutchouc comme ce serait le cas avec un caoutchouc porteur d'un groupement génératrice d'un radical libre stable.

L'amorceur est un amorceur de polymérisation radicalaire pouvant 30 être choisi parmi les peroxydes de diacyle, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals. Des amorceurs particulièrement adaptés sont les suivants :

- 35     - carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
- carbonate d'éthyle-2 hexyle et de peroxy-tert-butyle,
- peroxyde de dicumyle,
- peroxyde de ditertiobutyle,
- bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,
- bis(tert-butylperoxy)-1,1triméthyl-3,3,5 cyclohexane,

- tertiobutylperoxyacétate,
  - peroxyde de cumyle et de tertiobutyle,
  - perbenzoate de tertiobutyle,
  - éthyl-2 perhexanoate de tertiobutyle.
- 5
  - bis(tert-butylperoxy)-2,2butane,
  - bis(tert-butyl)-4,4valérate de butyle,
  - bis(tert-butyl)-3,3butyrate d'éthyle,
  - 2,2-bis(4,4-ditert-butylperoxycyclohexyl)propane.

Les amorceurs générant au moins un radical tertiobutyloxy, c'est-  
10 à-dire  $(\text{CH}_3)_3-\text{C}-\text{O}^\bullet$  sont plus particulièrement adaptés.

Il est préférable de choisir un amorceur générant des radicaux ayant la tendance la plus faible possible à former un adduit avec le radical libre stable, lesdits radicaux présentant en outre le plus fort possible potentiel de greffage sur le caoutchouc par arrachement d'atomes  
15 d'hydrogène dudit caoutchouc.

Par monomère vinylaromatique au sens de la présente invention, on entend un monomère aromatique à insaturation éthylénique tel que le styrène, le vinyltoluène, l'alphanéthylstyrène, l'alphaéthylstyrène, le méthyl-4-styrène, le méthyl-3-styrène, le méthoxy-4-styrène,  
20 l'hydroxyméthyl-2-styrène, l'éthyl-4-styrène, l'éthoxy-4-styrène, le diméthyl-3,4-styrène, le chloro-2-styrène, le chloro-3-styrène, le chloro-4-méthyl-3-styrène, le tert.-butyl-3-styrène, le dichloro-2,4-styrène, le dichloro-2,6-styrène, le vinyl-1-naphtalène, le vinylanthracène.

Le styrène est un monomère vinylaromatique préféré.

25       Le caoutchouc est un élastomère habituellement utilisé pour conférer des propriétés chocs aux polymères vinylaromatiques. Le caoutchouc peut être un polydiène conjugué tel que le polybutadiène, le polyisoprène, les copolymères styrène-butadiène de type élastomère également appelés caoutchouc "SBR" ("styrène-butadiène rubber"). Le  
30 caoutchouc peut comprendre moins de 10 %, et de manière préférée moins de 5 % en poids d'unité polymérisée de monomère vinylaromatique. Le caoutchouc peut ne pas comprendre de monomère vinylaromatique en tant qu'unité de polymérisation comme c'est le cas pour les copolymères à bloc styrène-butadiène. Le caoutchouc peut donc  
35 être un homopolybutadiène. Le milieu de polymérisation lors de l'étape du procédé selon l'invention peut comprendre au départ :

- pour 100 parties en poids de monomère vinylaromatique,
- 2 à 35 parties en poids de caoutchouc et

- 0 à 50 parties en poids de solvant.

Le solvant peut être organique et choisi de sorte qu'il ne bout pas dans les conditions de polymérisation et de telle sorte qu'il soit miscible avec le monomère vinylaromatique et le polymère vinylaromatique qui en dérive. On peut utiliser les hydrocarbures alicycliques tel que le cyclohexane ou de manière préférée, les aromatiques tels que le toluène, le benzène, l'éthylbenzène ou le xylène.

Le milieu de polymérisation peut de plus contenir au moins un monomère copolymérisable avec le ou les monomères vinylaromatique(s), comme par exemple au moins un monomère acrylique ou méthacrylique ou l'acrylonitrile. Le terme polymérisation recouvre donc ceux d'homopolymérisation, copolymérisation et interpolymerisation et le terme polymère recouvre ceux d'homopolymère, copolymère et interpolymère.

Après le phénomène dit d'inversion de phase, c'est-à-dire de formation des particules, il est possible d'ajouter un amorceur de polymérisation identique ou différent de celui présent en début de polymérisation, de façon à augmenter la vitesse de polymérisation. Les quantités d'amorceur ajoutés après inversion de phase ne sont pas à prendre en compte pour le calcul du rapport  $[F_{SFR} \times (SFR)] / [F_{AMO} \times (AMO)]$  dont il est question dans la présente demande.

De préférence, la masse moléculaire moyenne en poids ( $M_w$ ) de la matrice en polymère vinylaromatique va de 90 000 à 250 000, et de préférence de 100 000 à 200 000. Généralement, la polymolécularité  $M_w/M_n$  de la matrice va de 2,2 à 3,5 et plus particulièrement de 2,3 à 3.

Dans le cas d'une composition "choc", la masse moléculaire moyenne en poids de la matrice va généralement de 90 000 à 200 000 et de préférence de 100 000 à 150 000, par exemple de 110 000 à 130 000.

Dans le cas d'une composition "brillante", la masse moléculaire moyenne en poids de la matrice va généralement de 130 000 à 250 000, par exemple de 150 000 à 200 000.

On peut ajouter au milieu de polymérisation, avant ou au cours de la polymérisation, au moins un adjuvant habituel à ce genre de préparation. Ces adjuvants peuvent être des plastifiants comme des huiles minérales, le stéarate de butyle ou le phtalate de dioctyle, des stabilisants comme des antioxydants pouvant être le phénol substitué par un groupement alkyl tel que le ditertiobutylparacrésol ou les phosphites telles que le trinonylphénylphosphite.

Si un plastifiant est introduit, celui-ci peut être l'être en quantité telle qu'il soit présent dans la composition finalement synthétisée à raison de 0 à 6% en poids.

Si un stabilisant est introduit, celui-ci peut être présent dans le 5 milieu de polymérisation à raison de 0 à 3000 ppm.

Au cours de la polymérisation se produit le phénomène bien connu d'inversion de phase conduisant à la formation de nodules de caoutchouc dispersés dans une matrice de polymère vinylaromatique. Pendant cette polymérisation, l'agitation doit être suffisante pour que la dispersion des 10 nodules de caoutchouc soit uniforme.

La polymérisation peut être menée en discontinu (batch). La polymérisation peut également être menée en continu, et dans ce cas, de préférence de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur piston ("plug flow reactor" en anglais). Si la polymérisation est menée en 15 continu de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur agité ("continuously stirred tank reactor" ou "CSTR" en anglais), alors, de préférence, la polymérisation a déjà commencé dans au moins un autre réacteur avant l'entrée dans ledit réacteur agité d'inversion de phase.

Après polymérisation, il convient de procéder à l'élimination des 20 espèces volatiles comme les monomères n'ayant pas réagi et l'éventuel solvant organique. Ceci peut être réalisé par des techniques conventionnelles comme par l'usage d'un dévolatiliseur fonctionnant à chaud et sous vide.

La teneur finale de la composition selon l'invention en caoutchouc 25 et en polymère vinylaromatique dépend du degré d'avancement de la polymérisation réalisée avant élimination des espèces volatiles. En effet, si le degré d'avancement de la polymérisation est faible, l'élimination des espèces volatiles produira l'élimination d'une forte quantité de monomère vinylaromatique et la teneur finale de la composition en caoutchouc sera 30 plus élevée.

L'avancement de la polymérisation peut être suivi grâce à des prélèvements effectués au cours de l'étape de polymérisation et par détermination du taux de solide sur les échantillons prélevés. Par taux de solide on entend le pourcentage en poids de solide obtenu après 35 évaporation sous un vide de 25 millibars pendant environ 20 minutes à 200° C des échantillons prélevés par rapport au poids initial de l'échantillon prélevé. On pourra pousser la polymérisation, par exemple

jusqu'à l'obtention d'un taux de solide compris entre 60 et 80 % en poids.

Il est préférable d'ajuster les quantités en ingrédients introduits et les conditions de fabrication pour que la composition finale contienne 5 entre 2 et 25 % et de manière encore préférée entre 4 et 15 % de caoutchouc.

De préférence, l'étape du procédé selon l'invention est réalisée au moins partiellement à une température allant de 80 à 140°C, par exemple entre 90 et 130°C.

10 De préférence, l'étape du procédé selon l'invention est réalisée au moins partiellement avant inversion de phase à une température T telle que  $T_{1/2} - 20^\circ\text{C} < T < T_{1/2} + 20^\circ\text{C}$  et de préférence telle que  $T_{1/2} - 10^\circ\text{C} < T < T_{1/2} + 10^\circ\text{C}$ , dans lesquelles 15  $T_{1/2}$  représente la température pour laquelle 50 % de l'amorceur s'est décomposé en une heure. L'essentiel de la polymérisation peut être réalisé dans les domaines de température qui viennent d'être donnés.

L'amorceur de polymérisation peut par exemple être présent de façon à ce que le rapport molaire de (AMO)  $\times$  FAMO sur la quantité de monomère vinylaromatique aille de  $1.10^{-5}$  à  $1.10^{-2}$ .

20 Le radical libre stable est de préférence présent de façon à ce que  
(SFR)  $\times$  FSFR  
 $0,1 < \frac{\text{_____}}{(CA)} < 10$

dans laquelle (CA) représente le nombre de moles de caoutchouc.

25 Le procédé de polymérisation selon l'invention permet l'obtention de compositions "choc" présentant à la fois une fluidité élevée (fort MI<sub>5</sub>), une résistance aux chocs élevée et un point vicat élevé. Il est généralement très difficile d'obtenir de fortes valeurs pour ces trois propriétés en même temps.

30 Pour augmenter la fluidité, il convient de diminuer la masse moléculaire du polymère vinylaromatique, ce qui peut se faire en augmentant la température de polymérisation et en diminuant la durée de polymérisation, et/ou en augmentant la concentration en agent de transfert de chaîne (comme les mercaptans tels le n-dodécylmercaptopan ou 35 le tertio-dodécylmercaptopan) dans le milieu de polymérisation de préférence après l'inversion de phase. Dans le cadre du procédé selon l'invention, il est possible, par les moyens qui viennent d'être dits, d'obtenir une composition "choc" présentant un indice de fluidité MI<sub>5</sub> (210°C sous 5

kg) supérieur à 15, tout en conservant une température vicat 1 kg supérieure à 94, voire supérieure à 94,5 et une résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé supérieure à 8, voire supérieure à 9.

Dans les exemples qui suivent, les techniques suivantes ont été 5 utilisées :

- indice de fluidité MI 5 (à 210°C sous 5 kg): norme ISO 1133 H,
- résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé: norme ISO 180/1A,
- Température Vicat 1 kg : norme ISO 306A50,
- Brillance : elle est mesurée sur des chistolles de 60 mm de 10 diamètre, par détermination de la lumière réfléchie lorsque l'échantillon est soumis à un faisceau de rayons lumineux sous un angle de 60°, selon la norme ASTM D523. L'appareil de mesure utilisé est le Micro-Tri-Gloss BYK GARDNER GLØ1.

Haze : il est mesuré sur un film d'épaisseur 300 microns environ 15 obtenu par compression à chaud d'une chistolle injectée de 60 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Il est mesuré à l'aide du Spectrocolorimètre BYK GARDNER, selon la norme ASTM D 1003.

- morphologie : microscopie électronique à balayage sur coupes traitées au tétraoxyde d'osmium.

20 Dans le tableau 2, on a indiqué les morphologies obtenus pour les exemples dans trois domaines de taille de diamètre équivalent (0,1 à 1  $\mu\text{m}$  ; 1 à 1,6  $\mu\text{m}$  ; supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ ). Dans chaque domaine de taille, si une seule morphologie est indiquée, cela signifie que, dans une coupe du matériau, plus de 90 % de la surface occupée par les particules 25 correspondant à ce domaine, présentent la morphologie indiquée. Dans chaque domaine de taille, si plusieurs morphologies sont indiquées, l'une d'elle est soulignée, ce qui signifie que, dans une coupe du matériau, plus de 90 % de la surface occupée par les particules correspondant à ce domaine, présentent la morphologie soulignée.

30 La distribution des tailles des particules a été déterminée de la façon décrite ci-après.

De 15 à 20 clichés sont réalisés pour chaque produit analysé. Ces clichés sont pris de manière aléatoire dans des coupes minces. Le grossissement est choisi en fonction de la taille des plus gros objets, qui 35 ne doivent en aucun cas excéder 1/9 de la surface totale du champ.

Le grossissement est choisi de façon à ce que les deux critères suivants soient vérifiés :

1. la plus grosse des particules n'occupe pas plus de 1/9 de la surface de l'image, et

2. chaque particule occupe une surface d'au moins 5 pixels.

Pour certains échantillons, ces deux critères ne peuvent pas être 5 réunis avec un seul agrandissement. Dans ce cas, deux séries de agrandissements différents sont réalisés.

Les images issues de la microscopie électronique sont digitalisées (pour obtenir une représentation numérique de 512 x 512 pixels codant chacun 256 niveaux de gris) puis binarisées de façon à ce que l'image ne 10 comporte plus que des points ayant la valeur 1 ou 0, par une double opération, tout d'abord de gradient morphologique, suivie d'une transformation en chapeau haut de forme taille 2 (voir à ce sujet Jean SERRA, "Image Analysis and Mathematical Morphology, Vol. 1, Academic Press 1982).

15 L'image binaire est ensuite restaurée manuellement (fermeture des contours, déconnexion d'objets, élimination des artefacts) de façon à faire disparaître les artefacts comme les traces dues à la coupe, les fissures dans le matériau ou les accrolements de nodules.

Lorsque deux agrandissements ont été nécessaires, la série de 20 clichés réalisée au plus faible agrandissement subit une opération d'extraction : les gros nodules sont sélectionnés, et extraits pour se retrouver seuls dans l'image finale. Ces images servent de base à la mesure de leur taille. Le vide laissé par la suppression des nodules non sélectionnés sera ensuite virtuellement comblé en utilisant la 25 granulométrie déterminée par l'analyse de la série réalisée à fort agrandissement (voir procédure de réconciliation des données, ci-dessous).

Les images binaires sont ensuite analysées par un module de mesure. On utilise en général de 15 à 20 images d'un même échantillon pour obtenir une statistique représentative. En comptant simplement le 30 nombre de pixels ayant la valeur 1 dans les images, et en rapportant ce nombre au nombre total de pixels des images, on estime le pourcentage surfacique occupé par les sections de nodules (objets) dans la matrice (fond). On mesure la surface de chacun des objets individuels de l'image, et cette surface permet de calculer le diamètre équivalent. La notion de 35 diamètre équivalent permet de s'affranchir de la forme de l'objet : le D'équivalent est le diamètre d'un disque qui aurait la même surface que l'objet mesuré. Seuls les objets complets sont pris en compte (on élimine

les nodules partiellement visibles, c'est-à-dire coupés par les bords de l'image).

Un histogramme Fréquence  $n_i = f$  (diamètre équivalent  $D_{eq} i$ ) est constitué, après une correction statistique des effets de bords dite de 5 MILES & LANTUEJOULS (voir à ce sujet : Michel COSTER & Jean-Louis CHERMANT, "Précis d'Analyse d'Images", Presses du CNRS, 1989).

Les paramètres moyens caractéristiques de la population peuvent être évalués à partir d'une représentation cumulée en nombre :

$$10 \quad F_k = \frac{\sum_{i=1}^k n_i}{N_T} = f(D_{eq})$$

$$15 \quad \text{avec } N_T = \sum_{i=1}^{imax} n_i$$

20  $F_k$  étant la fréquence des nodules dont la taille est inférieure ou égale à  $D_{eq} k$ ,

$N_T$  étant le nombre total de nodules,

$n_i$  étant le nombre de nodules dans la classe de taille définie par  $D_{eq} i$ ,

25  $i$  étant l'indice permettant de distinguer les classes de taille,

$imax$  étant le nombre total de classes de l'histogramme (nombre de valeurs différentes de  $D_{eq}$ ).

#### Une représentation cumulée en surface

$$30 \quad FS_k = \frac{\sum_{i=1}^k S_i}{S_T} = f(D_{eq})$$

$$35 \quad \text{avec } S_i = n_i \frac{\pi \cdot (D_{eq})^2}{4} \quad i = imax$$

$$\text{et } S_T = \sum_{i=1}^{imax} S_i$$

FSk étant la fréquence en surface des nodules dont la taille est inférieure ou égale à Deq<sub>k</sub>,

S<sub>T</sub> étant la surface totale occupée par les nodules pris en compte (non coupés par les bords de l'image),

5 n<sub>i</sub> étant le nombre de nodules dans la classe de taille définie par Deq<sub>i</sub>,

S<sub>i</sub> étant la surface occupée par les nodules appartenant à la classe de taille définie par Deq<sub>i</sub>,

10 est bien adaptée pour faire apparaître une bimodalité de la population. En effet, la distribution des tailles de particule peut être considérée comme étant bimodale si cette représentation cumulée présente un point d'inflexion.

Lorsque deux grandissements doivent être utilisés pour caractériser  
 15 les populations nodulaires étalées, une procédure de raccordement des deux jeux de données issus de l'analyse séparée de chaque grandissement [liste des diamètres équivalents] est employée (réconciliation des données). Ce raccordement utilise le rapport des surfaces explorées dans les coupes pour normaliser les deux populations : en prenant comme base  
 20 la surface explorée pour la détermination de la granulométrie des gros nodules (cumul des surfaces des champs explorées à faible grandissement), la granulométrie des petits nodules [fort grandissement] est utilisée pour reconstituer une population homogène. Le coefficient de proportionnalité entre les deux populations est donné par le rapport  
 25 suivant :

$$Q = \frac{S_1 - S_{\text{nODULES}}}{S_0}$$

30 où S<sub>0</sub> et S<sub>1</sub> sont respectivement les surfaces explorées dans la coupe en fort grandissement et en faible grandissement, et S<sub>nODULES</sub> est la surface occupée par les sections de nodules dans la série de clichés réalisés à faible grandissement. Ce rapport Q est utilisé pour multiplier le nombre d'occurrence des diamètres équivalents déterminés par l'analyse de la  
 35 série de clichés réalisés à fort grandissement.

Le raccordement des histogrammes ainsi normalisés est effectué en choisissant un seuil de coupure entre les deux jeux de données. Ce seuil

est choisi de manière interactive dans la zone de recouvrement des histogrammes.

La population résultante est soumise, après normalisation, aux mêmes calculs que précédemment.

5       **EXEMPLE 1 (comparatif)**

Dans un réacteur en acier inoxydable de 16 litres muni d'un système d'agitation et d'une régulation de température, on introduit, à la température ambiante, 9470 g de styrène, 660 g d'éthylbenzène, 220 g d'une huile minérale plastifiante de marque Primol 352 commercialisée par 10 la société ESSO, 11 g d'un antioxydant de marque Irganox 1076 commercialisé par la société CIBA et 640 g d'un homopolybutadiène de marque Buna CB HX 527 SIC commercialisé par la société BAYER, ce caoutchouc présentant une masse molaire moyenne en poids de 245 000 g/mol, un indice de polymolécularité de 2,35, une viscosité Mooney ML 15 (1 + 4) à 100°C de 46 et une viscosité en solution à 5 % en poids dans le styrène à 25°C de 145 mPa.s. On porte l'agitation à 80 tours par minute. Après solubilisation totale du polybutadiène, on introduit 2,9 g de carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle (soit  $1,235 \cdot 10^{-2}$  moles) dilué à 75 % en poids dans un hydrocarbure, commercialisé par la société 20 LUPEROX sous la marque Luperox TBIC-M75. La solution est portée à 130°C en 30 minutes. Cette température est maintenue pendant 1h30 puis est portée à 145°C. L'avancement de la polymérisation est suivie grâce à des prélèvements réguliers effectués au cours de l'étape de polymérisation et par détermination du taux de solide sur lesdits 25 prélèvements.

Par taux de solide, on entend le pourcentage en poids de solide obtenu après évaporation sous un vide de 25 millibars pendant environ 20 minutes à 200°C des échantillons prélevés par rapport au poids initial de l'échantillon prélevé. Après inversion de phase, l'agitation est diminuée de 30 80 à 40 tours/min. Après environ 60 % de taux de solide, le contenu du réacteur est transféré dans un surchauffeur à 230°C afin de réticuler l'élastomère (temps de passage : 10 minutes environ) puis dans un dévolatiliseur à 230°C sous un vide de l'ordre de 50 mbar afin d'éliminer l'éthylbenzène et le styrène résiduel. Les propriétés de la composition 35 ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 1 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

**EXAMPLE 2**

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on ajoute 1,6 g (soit  $0,93 \cdot 10^{-2}$  mole) du radical libre stable 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl pipéridinyloxy (que l'on peut appeler OH-TEMPO) juste avant le chauffage et sauf que la température de polymérisation est fixée à 120°C.

5 Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 2 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

### EXAMPLE 3

10 On procède comme pour l'exemple 2 sauf que l'on ajoute juste avant le chauffage 4,9 g de Luperox TBIC-M75 (soit  $2,085 \cdot 10^{-2}$  mole) à la place des 2,9 g. Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 3 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction 15 de leur diamètre équivalent.

### EXAMPLE 4

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on ajoute avant le chauffage 8,75 g de Luperox TBIC-M75 (soit  $3,705 \cdot 10^{-2}$  mole) à la place des 2,9 g, et 4,25 g (soit  $2,47 \cdot 10^{-2}$  mole) d'OH-TEMPO. De plus, la 20 température de polymérisation est fixée à 120°C. Les propriétés de la compositions ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 4 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

### EXAMPLE 5

25 On procède comme pour l'exemple 1 mais en fixant la température de polymérisation à 120°C et en partant d'une dissolution initiale dont les ingrédients sont dans les quantités suivantes :

- styrène : 9540 g,  
- huile minérale Primol 352 : 220 g,  
30 - antioxydant Irganox 1076 : 11 g,  
- polybutadiène de marque Buna CB HX 565 présentant une masse moléculaire moyenne en poids de 172 500, une polydispersité de 1,6, une viscosité Mooney ML (1+4) à 100°C de 56, et une viscosité en solution à 5 % en poids dans le styrène, à 25°C, de 44 mPa.s : 570 g,  
35 - éthylbenzène : 660 g.

Juste avant le chauffage on ajoute à la dissolution :

- Luperox TBIC-M75 : 8,1 g, soit  $3,45 \cdot 10^{-2}$  moles,  
- OH-TEMPO : 2,6 g soit  $1,51 \cdot 10^{-2}$  mole.

Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 5 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

		EXEMPLE N°			
UNITE	1 (comparatif)	2	3	4	5
<b>QUANTITE D'AMORCEUR (AMO)</b>	moles	1,235.10 <sup>-2</sup>	1,235.10 <sup>-2</sup>	2,085.10 <sup>-2</sup>	3,705.10 <sup>-2</sup>
<b>QUANTITE DE RADICAL LIBRE STABLE (SFR)</b>	moles	0	0,93.10 <sup>-2</sup>	0,93.10 <sup>-2</sup>	2,47.10 <sup>-2</sup>
<b>(SFR) x FSFR</b>					
<b>(AMO) x FAMO</b>		0	0,38	0,22	0,33
<b>VISCOSEITE DU POLYBUTADIENE A 5 % DANS LE STYRENE A 25 °C</b>	mPa.s	145	145	145	145
<b>QUANTITE DE POLYBUTADIENE (CA)</b>	moles	0,61.10 <sup>-2</sup>	0,61.10 <sup>-2</sup>	0,61.10 <sup>-2</sup>	0,61.10 <sup>-2</sup>
<b>(SFR) x FSFR</b>					
<b>(CA)</b>		0	1,5	1,5	4
<b>TAUX DE POLYBUTADIENE</b>	% en poids	8,5	8,5	8,5	8,6
<b>INDICE DE FLUIDITE MI<sub>5</sub></b>	g/10 min	2,9	2,6	3,6	10,3
<b>RESISTANCE AUX CHOCs IZOD</b>	kJ/m <sup>2</sup>	11,6	14,1	15,4	13
<b>TEMPERATURE VICAT 1 KG</b>	°C	94,5	95,0	94,7	95
<b>BRILLANCE</b>	UB	29	21	40	65
<b>TRANSPARENCE (HAZE)</b>	%	80			75
					30

TABLEAU 1

	EXEMPLE N°				
	1 (comparatif)	2	3	4	5
DISTRIBUTION NODULAIRE	monomodale	bimodale	bimodale	bimodale	monomodale
PARTICULES PRESENTANT UN DIAMETRE EQUIVALENT ENTRE 0,1 ET 1 $\mu\text{M}$	% en surface	49	22	47	50
	morphologie	capsule + <u>salami</u>	capsule + <u>salami</u>	capsule + oignon + <u>labyrinthe</u>	capsule + oignon + <u>labyrinthe</u>
PARTICULES PRESENTANT UN DIAMETRE EQUIVALENT ENTRE 1 ET 1,6 $\mu\text{M}$	% en surface	28	9	16	8
	morphologie	salami	salami	oignon + <u>labyrinthe</u>	oignon + <u>labyrinthe</u>
PARTICULES PRESENTANT UN DIAMETRE EQUIVALENT ENTRE 1 ET 1,6 $\mu\text{M}$ SUPERIEUR A 1,6 $\mu\text{M}$	% en surface	23	69	37	42
	morphologie	salami	salami	labyrinthe	labyrinthe

TABLEAU 2

**REVENDICATIONS**

1. Procédé de préparation d'une composition comprenant une  
5 matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de  
caoutchouc, comprenant une étape de polymérisation d'un monomère  
vinylaromatique en présence d'un caoutchouc, d'un amorceur de  
polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que

- si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le  
10 milieu de polymérisation,
- si FSFR représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-à-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,
- si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de  
15 polymérisation dans le milieu de polymérisation,
- si FAMO représente la fonctionnalité de l'amorceur, c'est-à-dire le nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque molécule d'amorceur est capable de générer, on a la relation :

$$20 \quad 0,05 < \frac{FSFR \times (SFR)}{FAMO \times (AMO)} < 1.$$

2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que

$$25 \quad 0,05 < \frac{FSFR \times (SFR)}{FAMO \times (AMO)} < 0,5.$$

30 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que, si (CA) représente le nombre de moles de caoutchouc,

$$35 \quad 0,1 < \frac{(SFR) \times FSFR}{(CA)} < 10.$$

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique va de  $1.10^{-5}$  à  $1.10^{-2}$ .
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à  $2 \cdot 10^{-4}$ .
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à  $4 \cdot 10^{-4}$ .
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à  $6 \cdot 10^{-4}$ .
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le milieu de polymérisation lors de l'étape du procédé comprend, pour 100 parties en poids de monomère vinylaromatique, 2 à 35 parties en poids de caoutchouc et 0 à 50 parties en poids de solvant.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 250 000, et en ce que la matrice en polymère vinylaromatique présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 90 000 à 250 000.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les nodules de caoutchouc présentent à la fois partiellement une morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement une morphologie oignon et/ou capsule.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes - 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ,

- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6 µm,
  - 5 - 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6 µm.
12. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que,
- dans le domaine de taille 0,1 à 1 µm, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
  - 10 - dans le domaine de taille 1 à 1,6 µm, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
  - dans le domaine de taille supérieur à 1,6 µm, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.
15. 13. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que,
- dans le domaine de taille 0,1 à 1 µm, plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
  - 20 - dans le domaine de taille 1 à 1,6 µm, plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
  - dans le domaine de taille supérieur à 1,6 µm, plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.
25. 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
30. 15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 60 à 300 mPa.s.
35. 16. Procédé selon l'une des revendications 10 à 15 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 175 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 70 000 à 250 000.
17. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant

de 200 000 à 300 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 90 000 à 200 000.

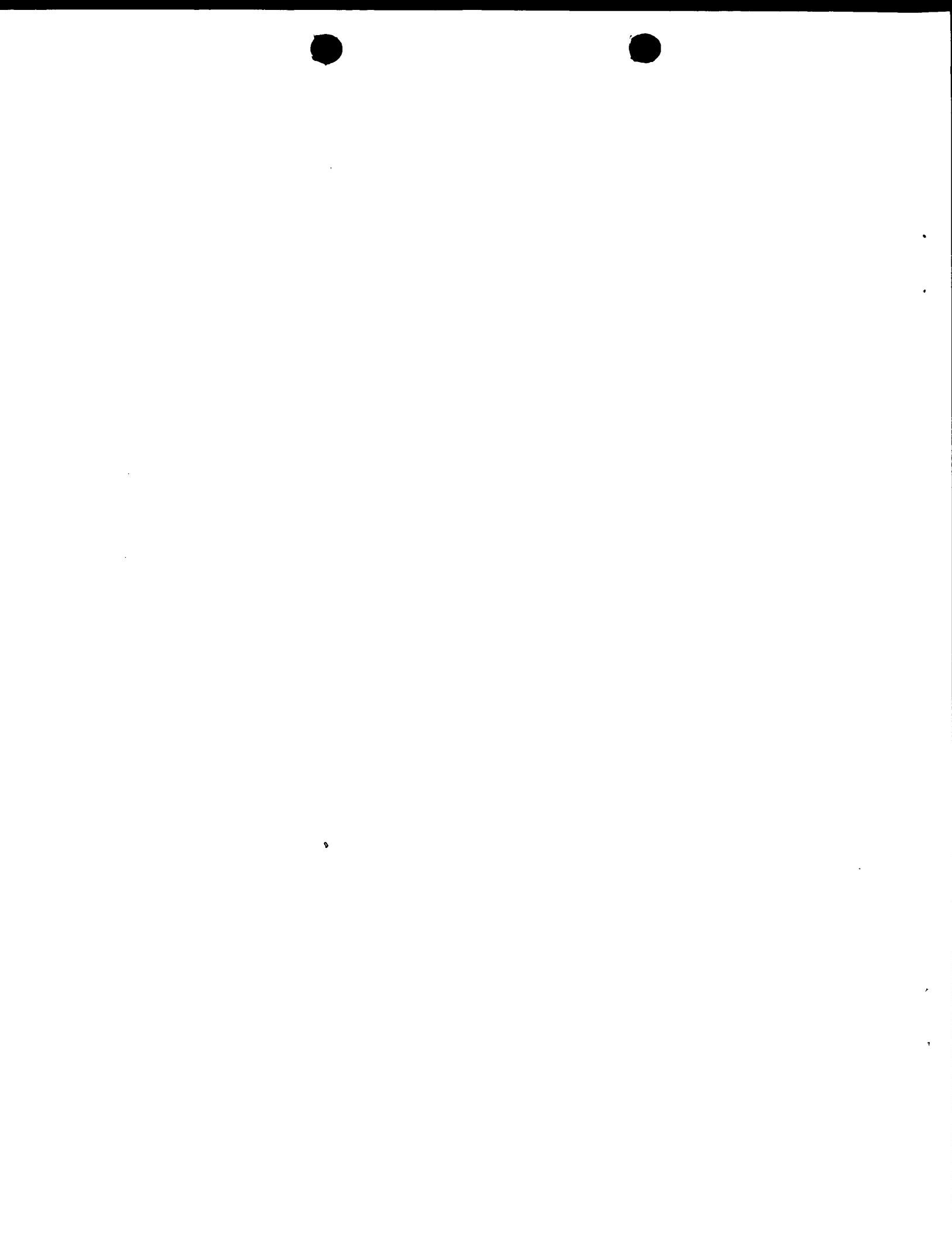
18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 µm.
19. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 15 à 60 mPa.s.
20. Procédé selon la revendication 18 ou 19 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 200 000.
21. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 150 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 70 000 à 150 000.
22. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc est un homopolybutadiène.
23. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le radical libre stable n'est pas introduit dans le milieu de polymérisation sous une forme liée au caoutchouc.
24. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'amorceur est choisi parmi les peroxydes de diacyle, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals.
25. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'amorceur génère au moins un radical tertiobutyloxy.
26. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'amorceur est l'un des suivants :

- carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
- bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,
- bis(tert-butylperoxy)1-1,1triméthyl-3,3,5 cyclohexane.

- 5    27. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 80 à 140°C.
- 10    28. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 90 à 130°C.
- 15    29. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement avant inversion de phase à une température T telle que  $T_{1/2} - 20^\circ\text{C} < T < T_{1/2} + 20^\circ\text{C}$  dans laquelle  $T_{1/2}$  représente la température pour laquelle 50 % de l'amorceur s'est décomposé en une heure.
- 20    30. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape est réalisée au moins partiellement à une température T telle que  $T_{1/2} - 10^\circ\text{C} < T < T_{1/2} + 10^\circ\text{C}$ .
- 25    31. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un amorceur de polymérisation est ajouté au milieu de polymérisation après inversion de phase.
- 30    32. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère vinylaromatique est le styrène.
- 35    33. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la polymérisation est menée en continu, de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur piston.
- 35    34. Composition susceptible d'être obtenue par le procédé de l'une des revendications précédentes.

35. Composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes
- 5 - 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ,
- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ ,
- 10 - 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ .
36. Composition selon la revendication précédente caractérisé en ce que,
- 15 - dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
- dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
- 20 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.
37. Composition selon la revendication 35 caractérisé en ce que,
- 25 - dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
- dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
- dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.
- 30 38. Composition selon l'une des revendications 34 à 37 caractérisé en ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
39. Composition selon l'une des revendications 34 à 38 caractérisée en ce que l'indice de fluidité à 210°C sous 5 kg est supérieur à 15, la température vicat 1 kg est supérieure à 94 et la résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé est supérieure à 8.

40. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que la température vicat 1 kg est supérieure à 94,5 et la résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé est supérieure à 9.
- 5 41. Coffret de téléviseur ou de magnétoscope ou d'ordinateur ou d'imprimante ou de télécopieur réalisé par injection d'une composition de l'une des revendications 35 à 40.
- 10 42. Composition selon la revendication 34 caractérisée en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ .
- 15 43. Composition selon l'une des revendications 35 à 40, et 42 caractérisée en ce qu'elle comprend un radical libre stable se trouvant sous forme libre ou sous forme liée par une liaison covalente à une chaîne de polymère.



1/5

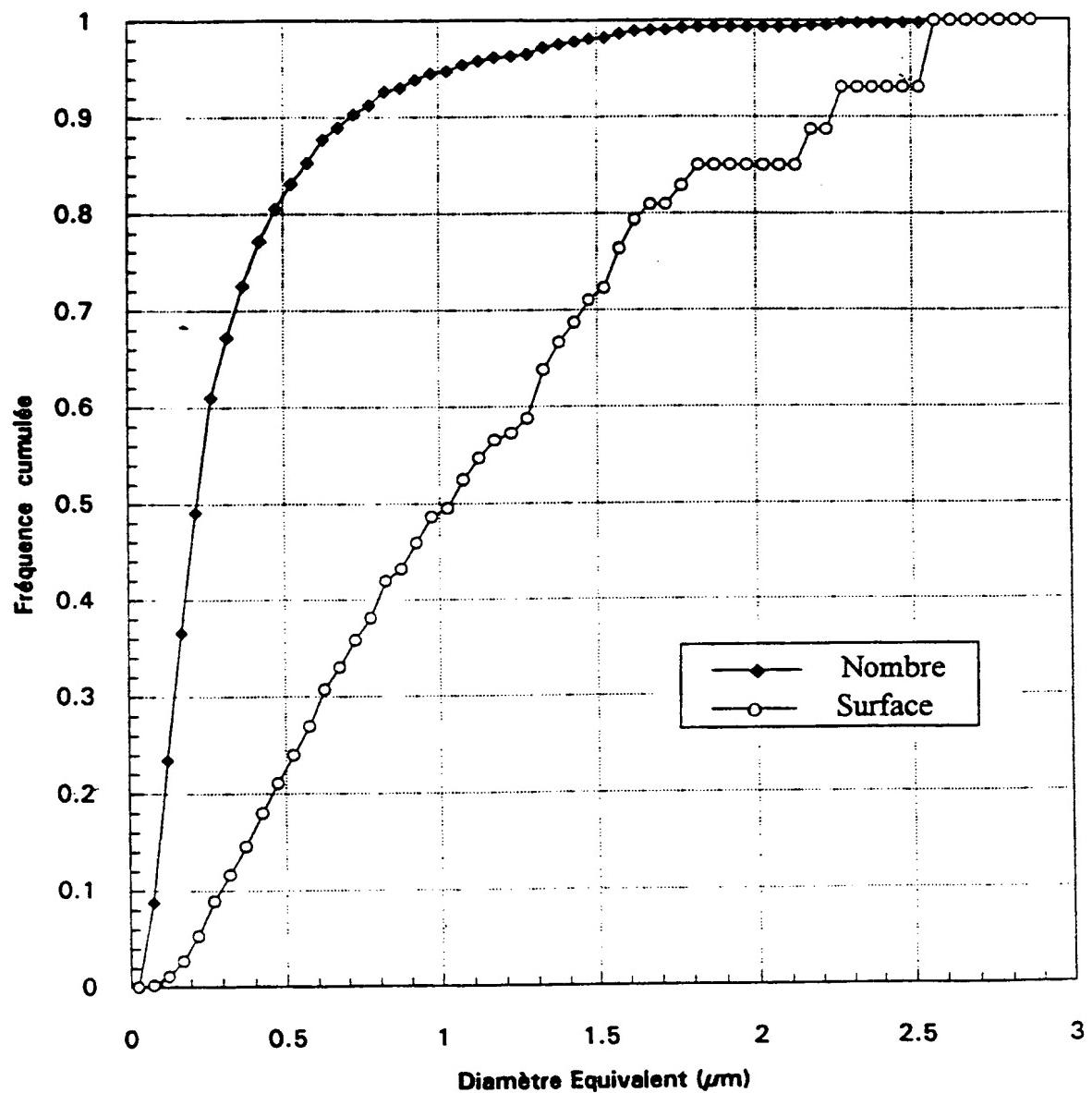
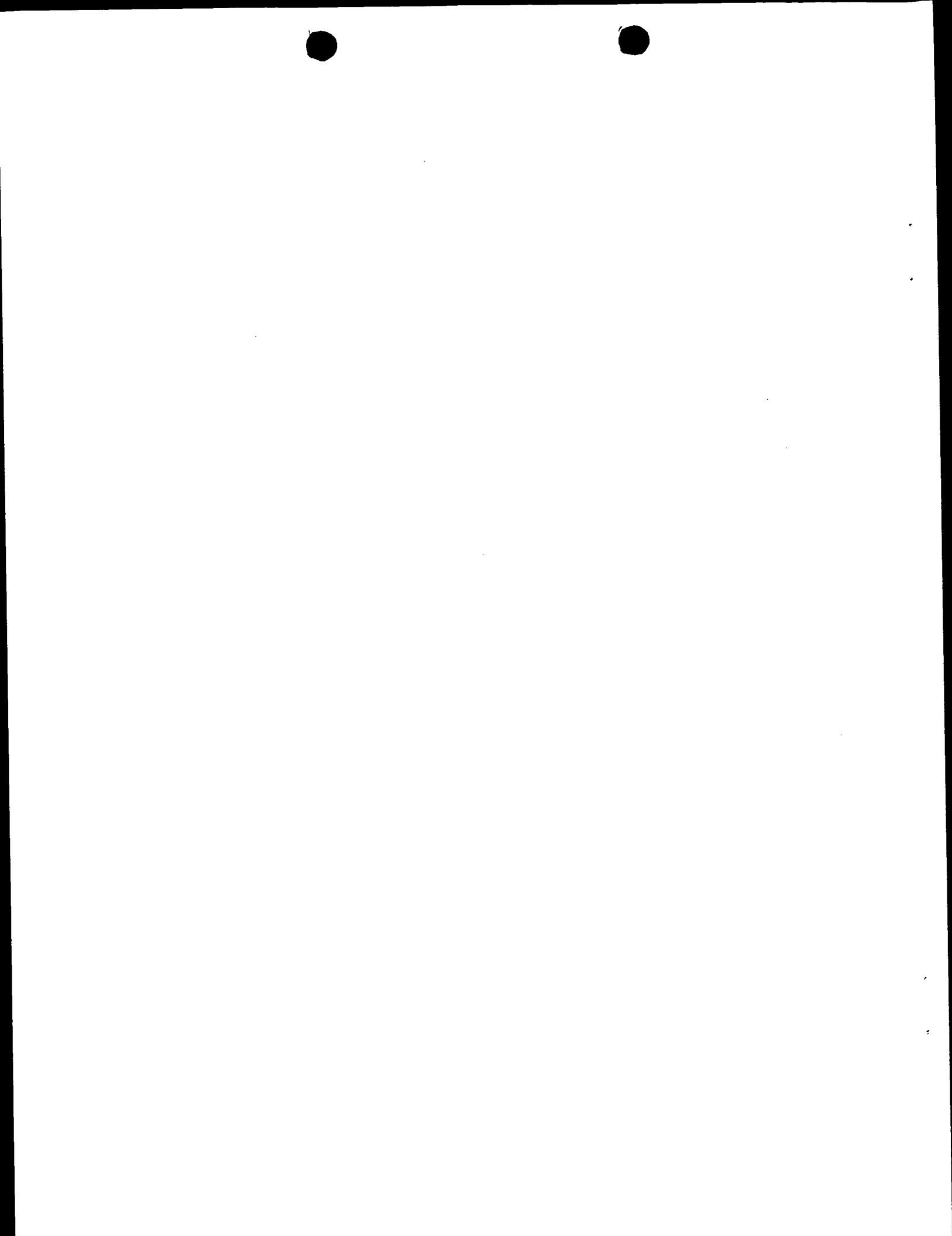
**Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 1**

Fig 1



2/5

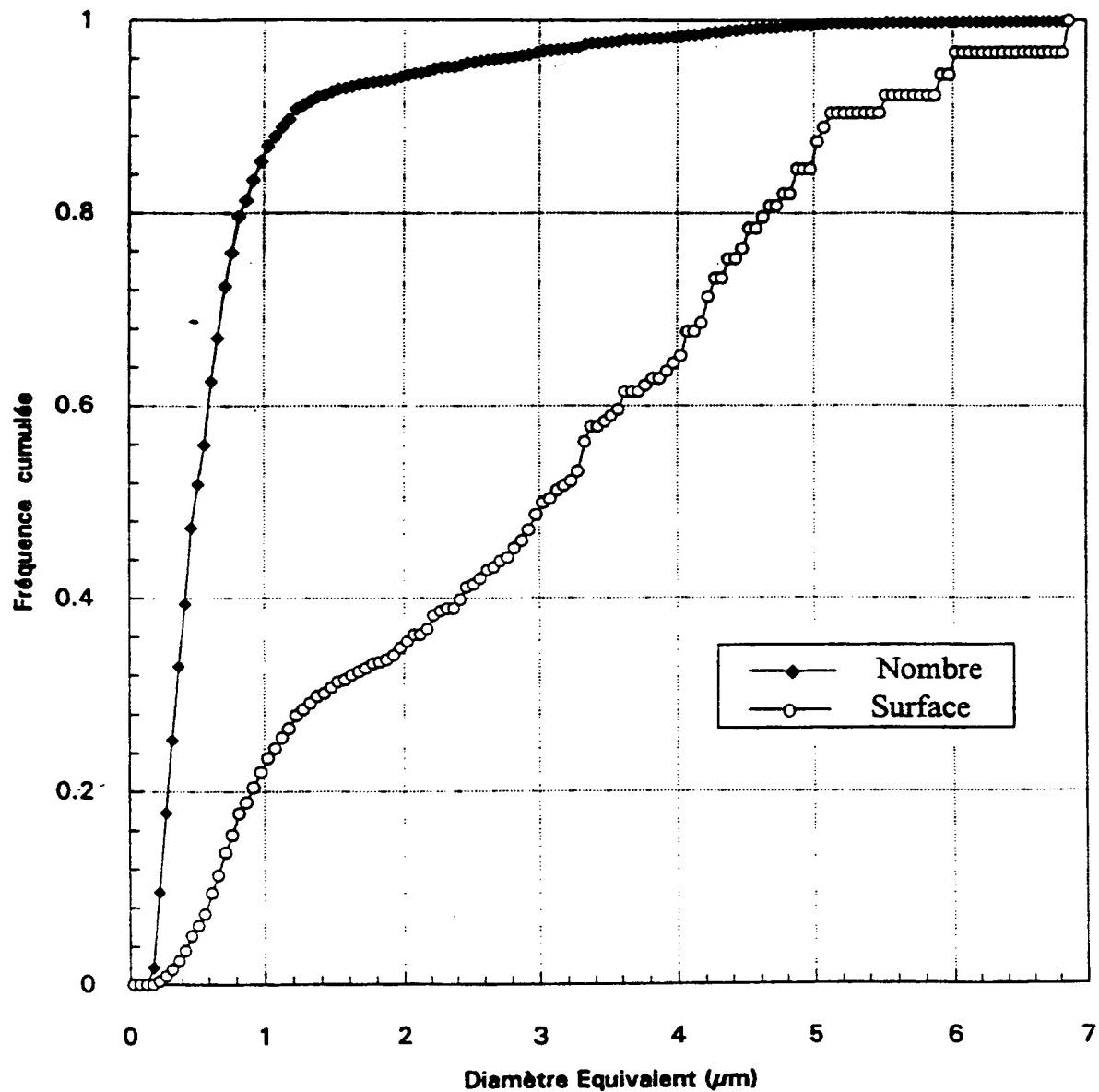
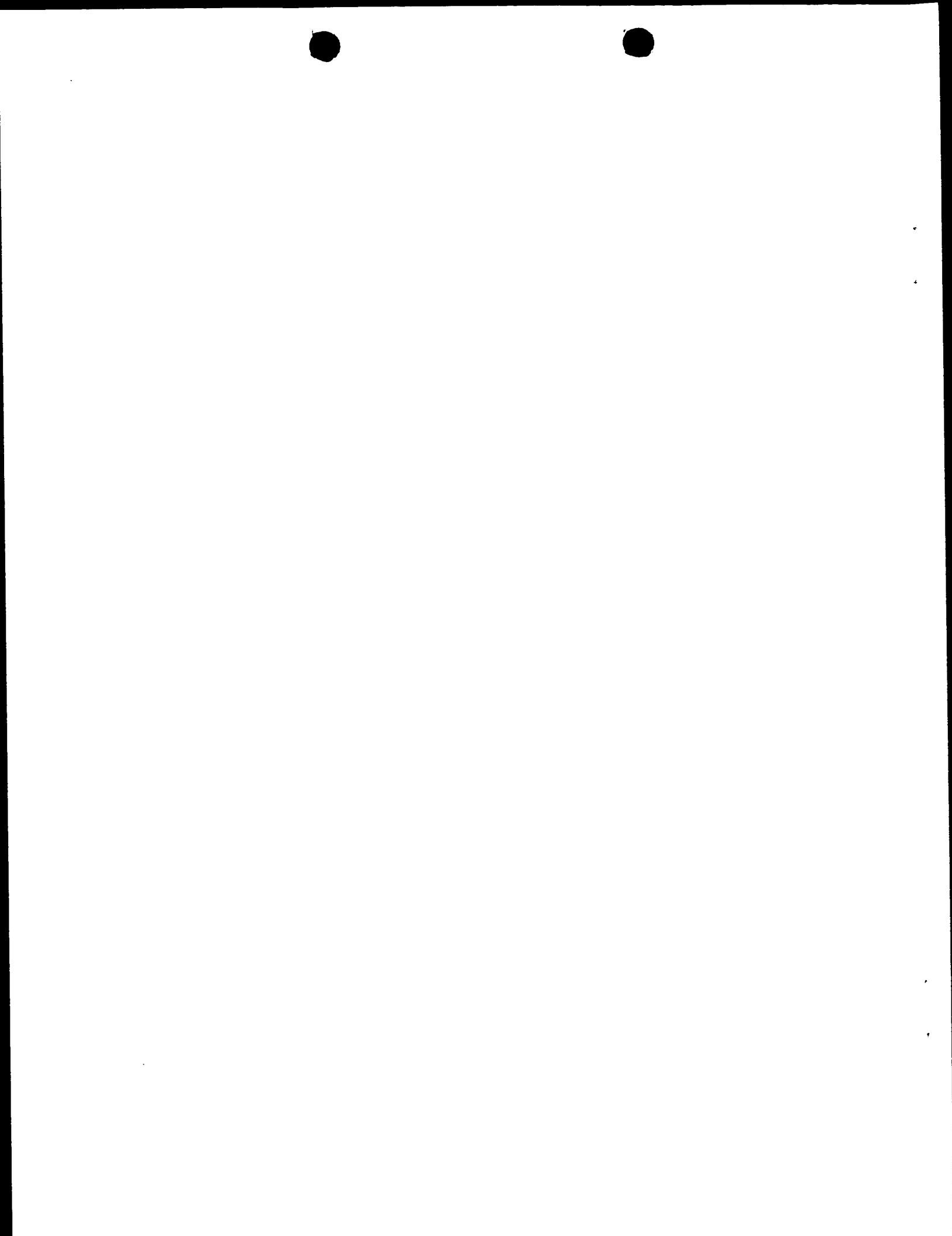
**Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 2**

Fig 2



3/5

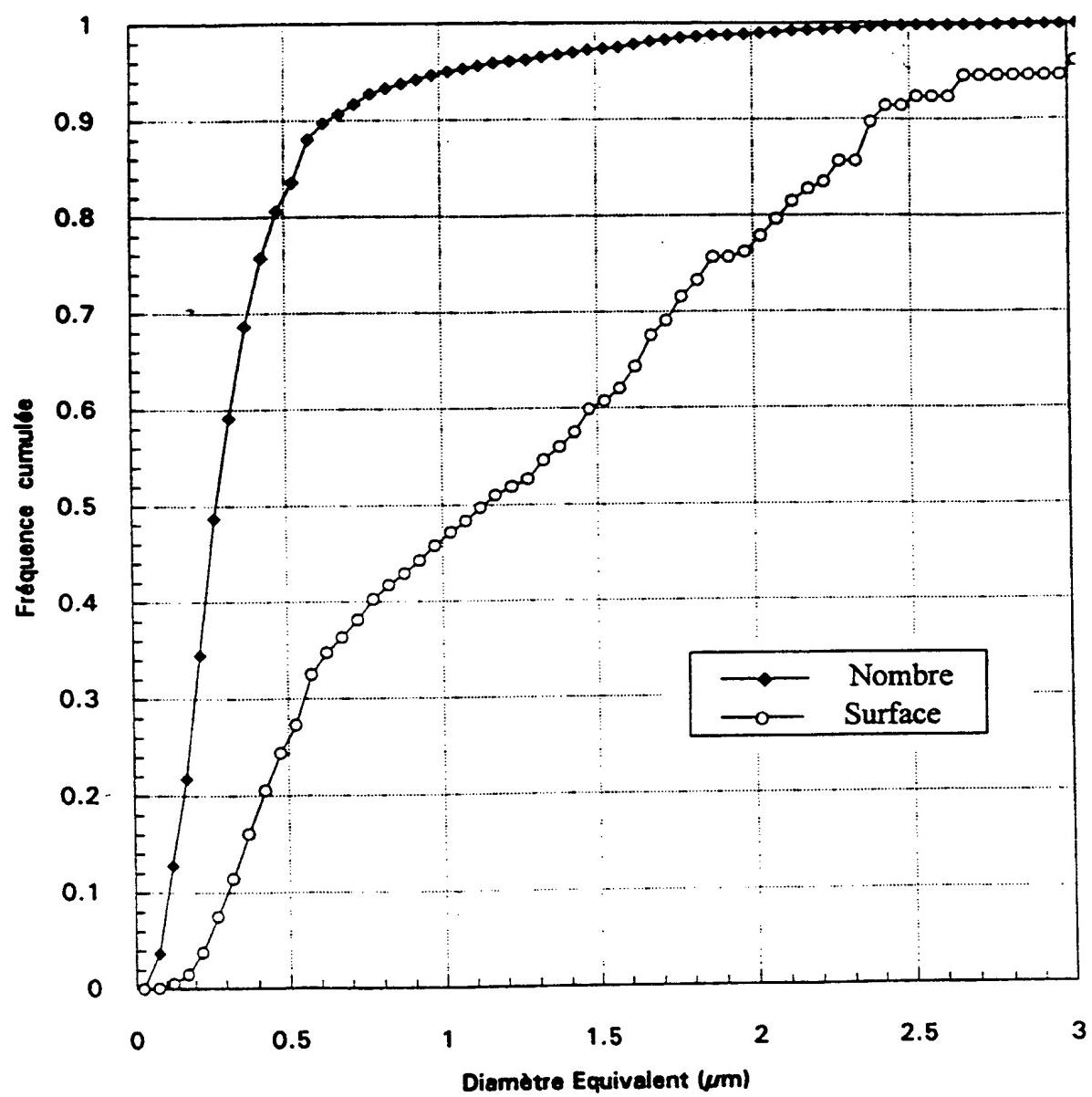
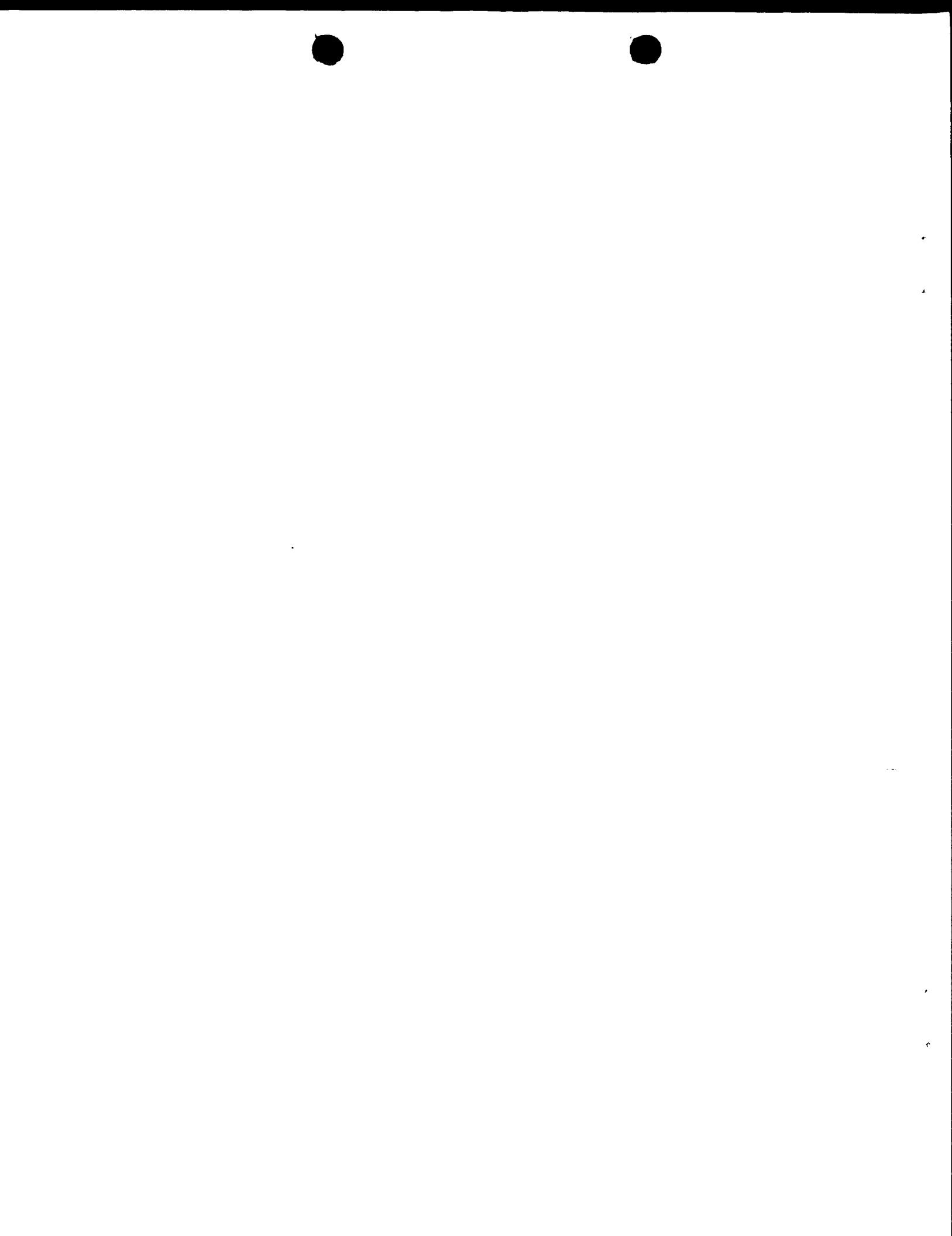
**Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 3**

Fig 3



4/5

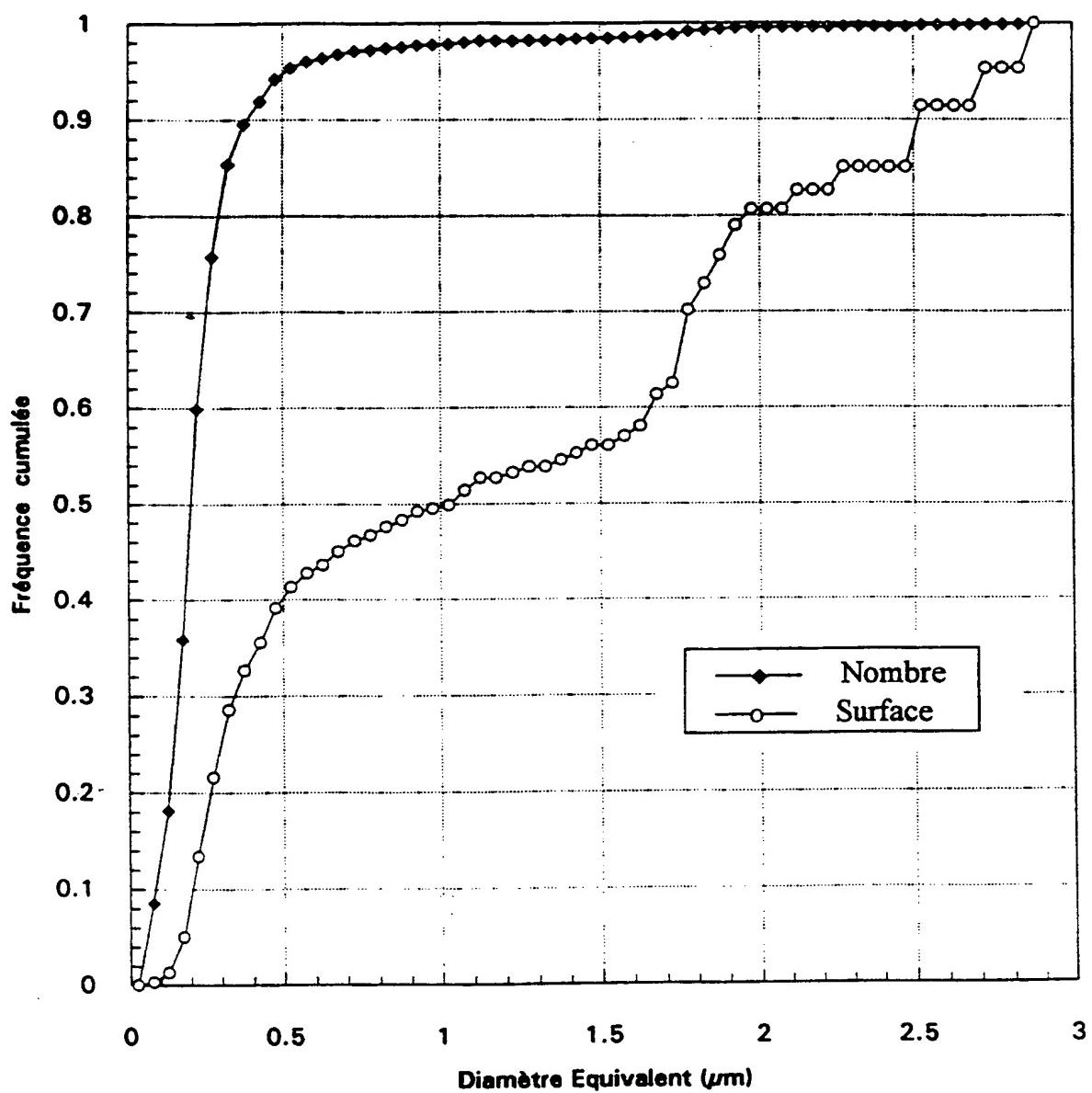
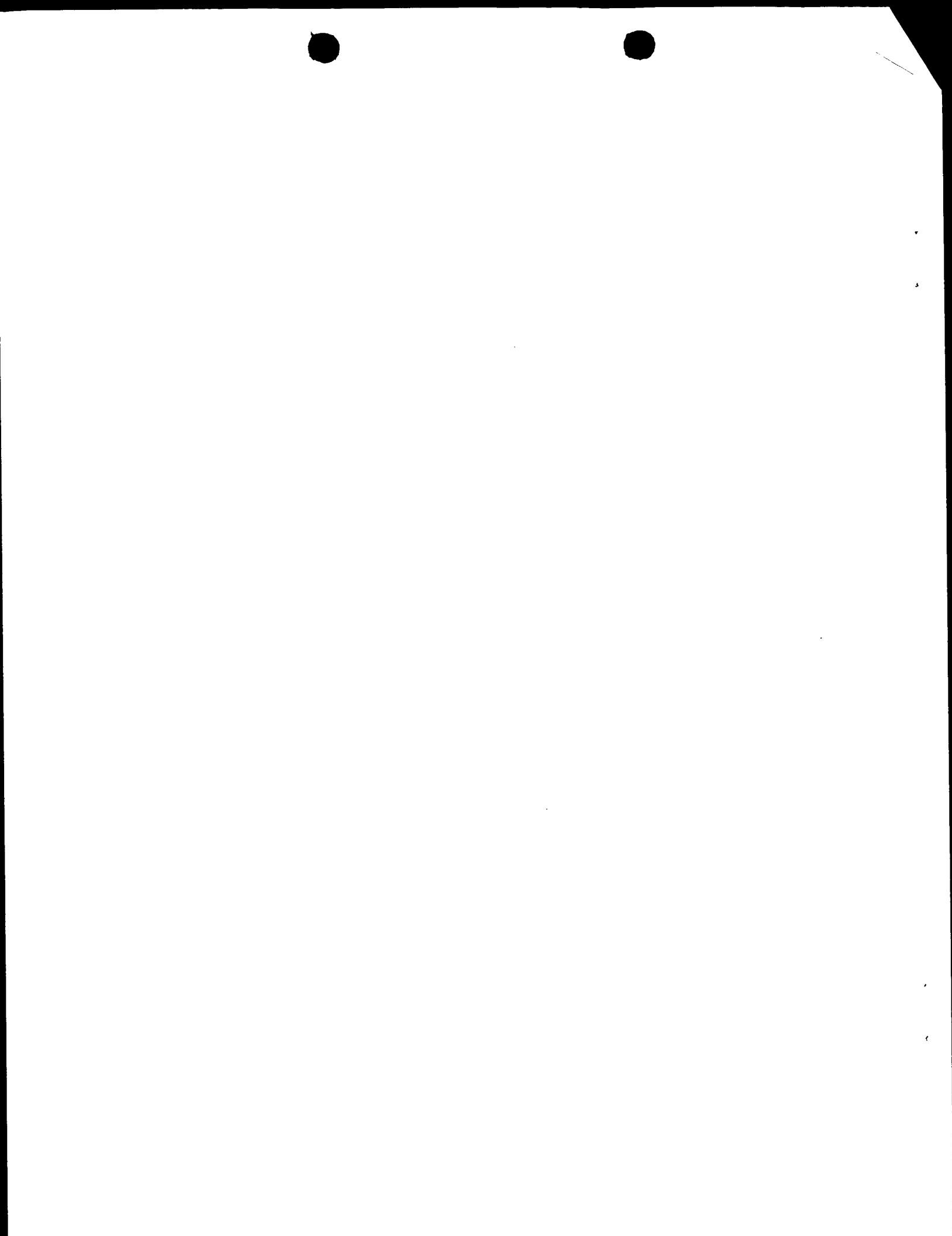
**Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 4**

Fig 4



5/5

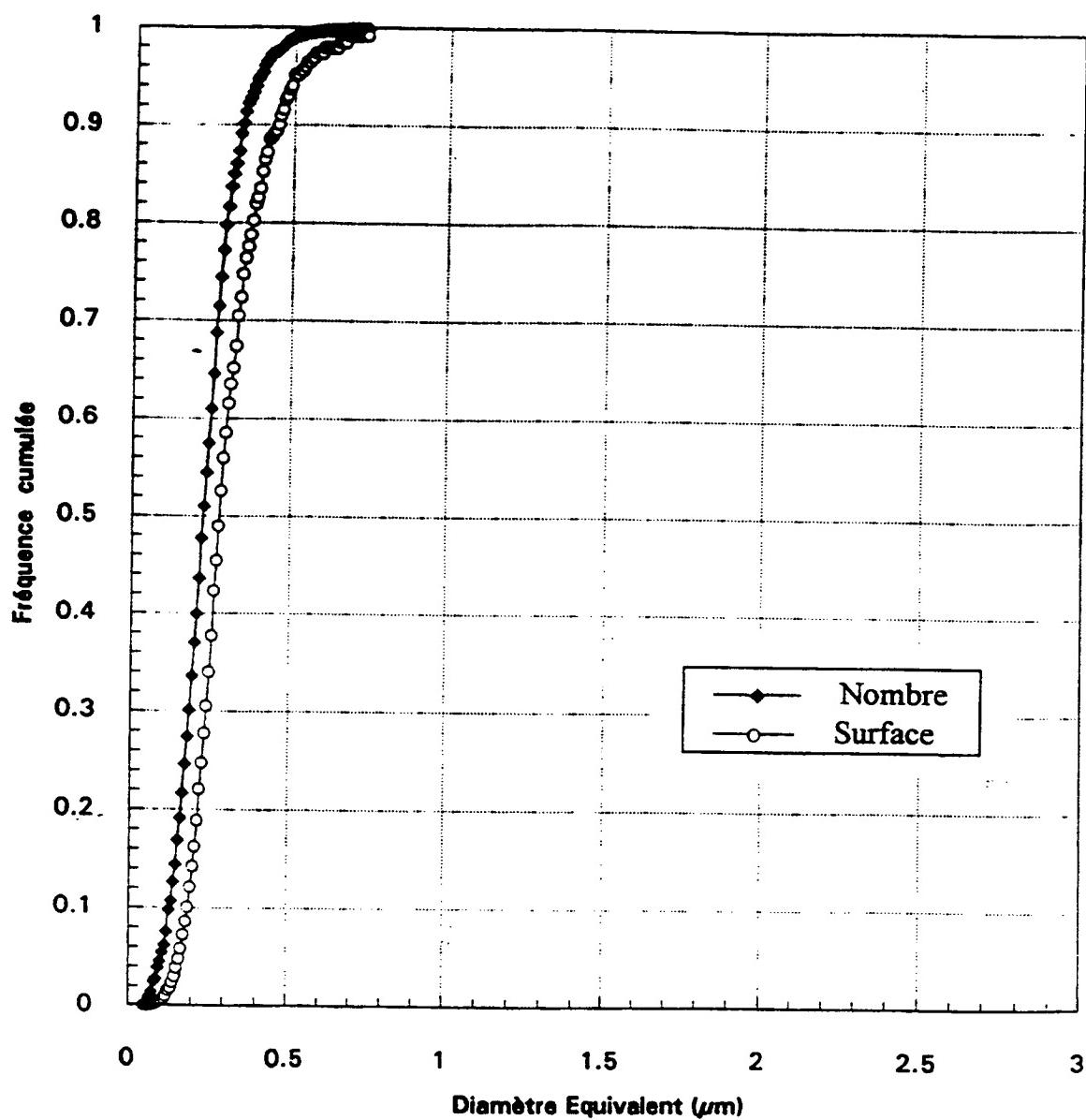
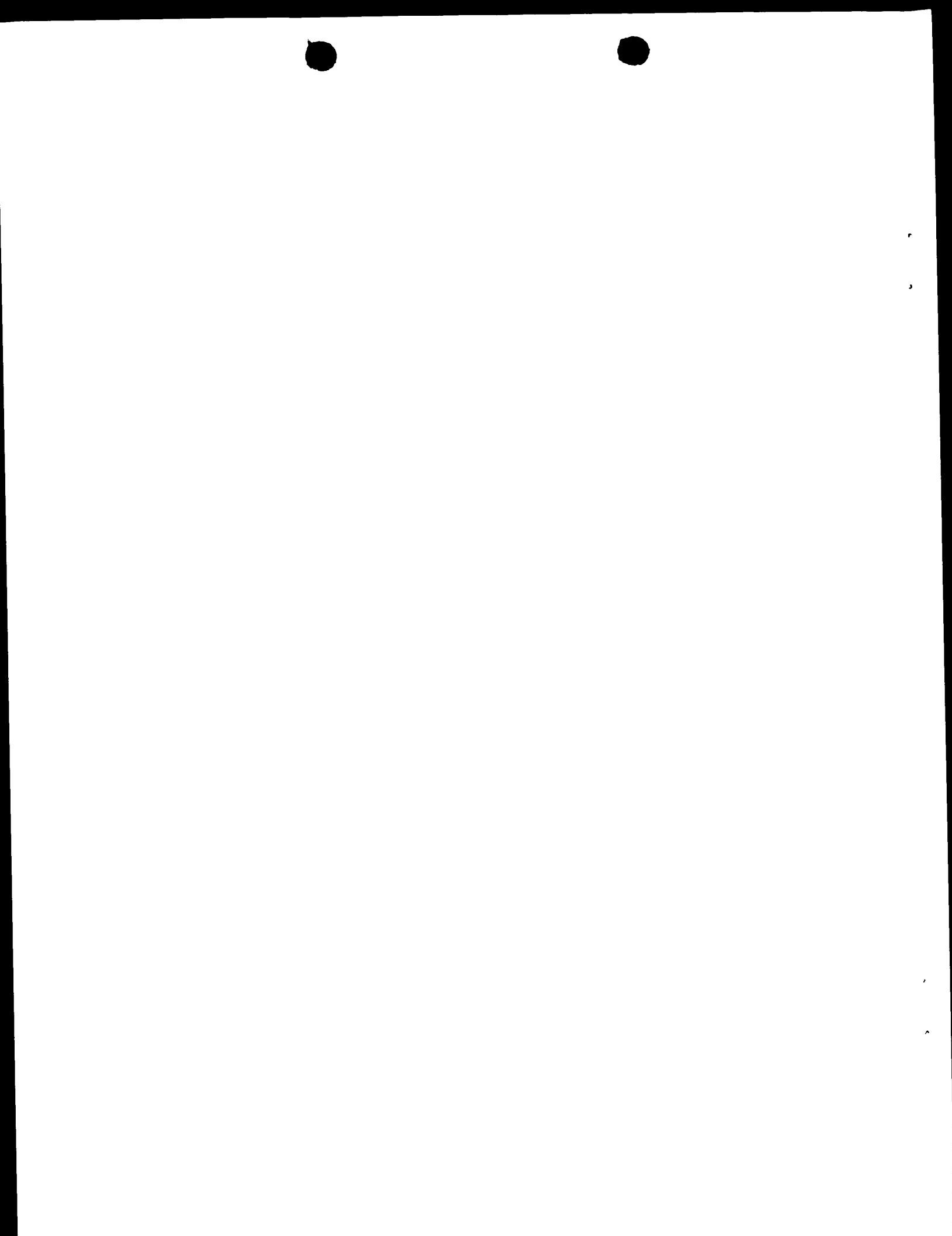
**Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 5**

Fig 5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/FR 99/01272

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C08F279/02 C08L51/04 C08F291/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 903 354 A (ATOCHÉM ELF SA) 24 March 1999 (1999-03-24) the whole document ---	1-40, 42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHÉM ELF SA) 14 August 1996 (1996-08-14) cited in the application page 2, line 23 - page 5, line 3; claims 1-13; examples 1-7 ---	1-40, 42, 43
X	WO 97 26944 A (MIJA IND INC ; MCSHEFFREY BRENDAN T (US)) 31 July 1997 (1997-07-31) * page 8, line 28 - page 9, line 11 ; page 7, lines 20-31 * page 2, line 20 - page 7, line 2 ---	1-40, 42, 43



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 July 1999

Date of mailing of the international search report

27/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No PCT/FR 99/01272
--

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 May 1996 (1996-05-23) *examples ; page 7, lines 12-13 ; page 8, lines 1-2 * page 4, line 10-27 ---	1-40, 42, 43
X	WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE ;PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 December 1997 (1997-12-11) examples 5,10 ---	1-40, 42, 43
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 October 1991 (1991-10-02) claims 1,2; examples 1-5 -----	1-40, 42, 43

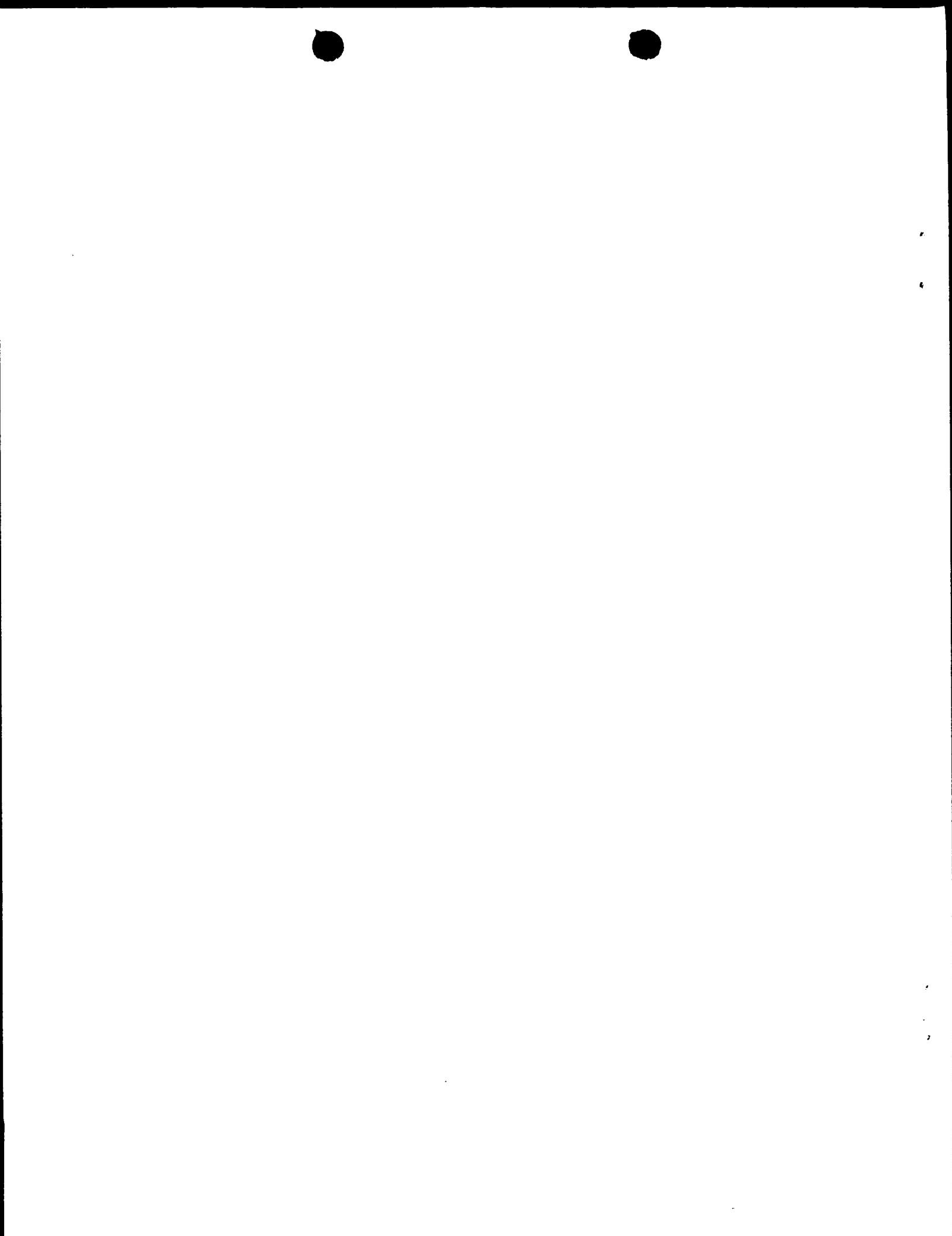
**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

In International Application No

PCT/FR 99/01272

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 0903354	A 24-03-1999	FR FR CN NO	2768738 A 2768739 A 1214351 A 984271 A		26-03-1999 26-03-1999 21-04-1999 22-03-1999
EP 0726280	A 14-08-1996	FR AT AU CA CA CA CN CN CN CN DE EP EP EP FI FI FI FR WO JP JP JP NO NO NO SG	2730241 A 179186 T 4722096 A 2168820 A 2168821 A 2185164 A 1134946 A 1134945 A 1145625 A 69602138 D 0726289 A 0760824 A 0832902 A 960545 A 960546 A 963982 A 2730240 A 9624620 A 8239434 A 8239510 A 9511786 T 960478 A 960479 A 964215 A 50421 A		09-08-1996 15-05-1999 27-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 15-08-1996 06-11-1996 06-11-1996 19-03-1997 27-05-1999 14-08-1996 12-03-1997 01-04-1998 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 09-08-1996 15-08-1996 17-09-1996 17-09-1996 25-11-1997 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 20-07-1998
WO 9726944	A 31-07-1997	US AU US	5775430 A 1582697 A 5848651 A		07-07-1998 20-08-1997 15-12-1998
WO 9615166	A 23-05-1996	DE DE EP ES JP US	4440675 A 59503546 D 0792298 A 2120776 T 10508651 T 5910553 A		15-05-1996 15-10-1998 03-09-1997 01-11-1998 25-08-1998 08-06-1999
WO 9746693	A 11-12-1997	FR AU EP	2749323 A 3098097 A 0910656 A		05-12-1997 05-01-1998 28-04-1999
DD 294493	A 02-10-1991	NONE			



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Inde Internationale No  
PCT/FR 99/01272

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08F279/02 C08L51/04 C08F291/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08F C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 mars 1999 (1999-03-24) le document en entier ---	1-40, 42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 2, ligne 23 - page 5, ligne 3; revendications 1-13; exemples 1-7 ---	1-40, 42, 43
X	WO 97 26944 A (MIJA IND INC ; MCSHEFFREY BRENDAN T (US)) 31 juillet 1997 (1997-07-31) * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 11 ; page 7, ligne 20-31 * page 2, ligne 20 - page 7, ligne 2 ---	1-40, 42, 43

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 juillet 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/07/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C. nde Internationale No  
PCT/FR 99/01272

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, ligne 12-13 ; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27 ---	1-40, 42, 43
X	WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE ;PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10 ---	1-40, 42, 43
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02) revendications 1,2; exemples 1-5 -----	1-40, 42, 43

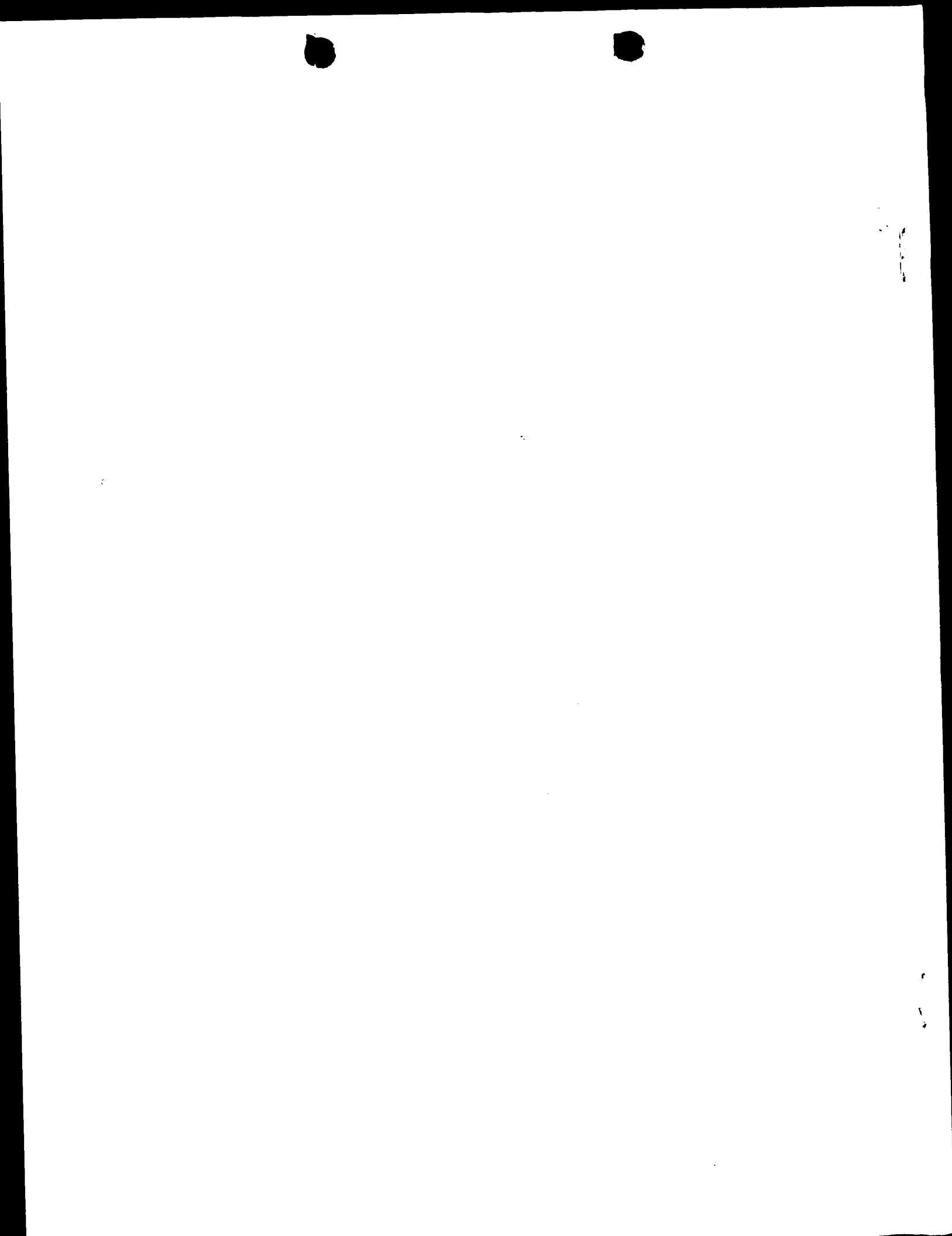
# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 99/01272

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0903354 A	24-03-1999	FR 2768738 A FR 2768739 A CN 1214351 A NO 984271 A	26-03-1999 26-03-1999 21-04-1999 22-03-1999
EP 0726280 A	14-08-1996	FR 2730241 A AT 179186 T AU 4722096 A CA 2168820 A CA 2168821 A CA 2185164 A CN 1134946 A CN 1134945 A CN 1145625 A DE 69602138 D EP 0726289 A EP 0760824 A EP 0832902 A FI 960545 A FI 960546 A FI 963982 A FR 2730240 A WO 9624620 A JP 8239434 A JP 8239510 A JP 9511786 T NO 960478 A NO 960479 A NO 964215 A SG 50421 A	09-08-1996 15-05-1999 27-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 15-08-1996 06-11-1996 06-11-1996 19-03-1997 27-05-1999 14-08-1996 12-03-1997 01-04-1998 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 09-08-1996 15-08-1996 17-09-1996 17-09-1996 25-11-1997 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 20-07-1998
WO 9726944 A	31-07-1997	US 5775430 A AU 1582697 A US 5848651 A	07-07-1998 20-08-1997 15-12-1998
WO 9615166 A	23-05-1996	DE 4440675 A DE 59503546 D EP 0792298 A ES 2120776 T JP 10508651 T US 5910553 A	15-05-1996 15-10-1998 03-09-1997 01-11-1998 25-08-1998 08-06-1999
WO 9746693 A	11-12-1997	FR 2749323 A AU 3098097 A EP 0910656 A	05-12-1997 05-01-1998 28-04-1999
DD 294493 A	02-10-1991	AUCUN	



**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizstan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						



**POLYMER VINYLAROMATIQUE CHOC  
PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE  
EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET  
D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION.**

5

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition vinylaromatique choc, c'est-à-dire d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de 10 caoutchouc.

La demande de brevet EP 0726280 enseigne qu'il est possible de réaliser un polystyrène choc par polymérisation d'un monomère vinylaromatique en présence d'un polybutadiène et d'un radical libre stable.

15 Le brevet EP 0048389 enseigne qu'il est possible d'obtenir un polystyrène choc dont les nodules se présentent essentiellement sous la forme de capsules, dès lors qu'un copolymère styrène-butadiène est utilisé comme caoutchouc.

Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de 20 polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que

- si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le milieu de polymérisation,

25 - si FSFR représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-à-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,

- si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de polymérisation dans le milieu de polymérisation,

30 - si FAMO représente la fonctionnalité de l'amorceur, c'est-à-dire le nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque molécule d'amorceur est capable de générer, on a la relation :

$$35 \quad \frac{FSFR \times (SFR)}{FAMO \times (AMO)} < 1,$$

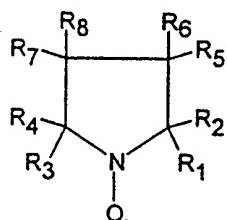
et de préférence :



$$0,05 < \frac{Fsfr \times (Sfr)}{Famo \times (Amo)} < 0,5.$$

5

Comme exemple de radical libre stable dont la fonctionnalité  $F_{SFR}$  est égale à 1, on peut citer une molécule représentée par :

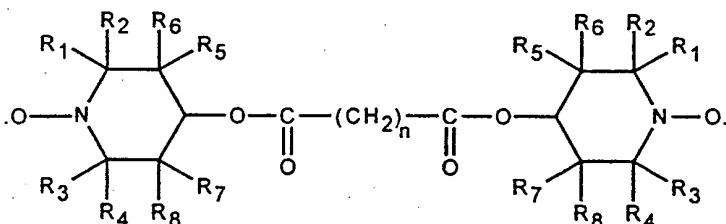


10

dont les groupements R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 et R8 représentent des radicaux alkyle.

Comme exemple de radical libre stable dont la fonctionnalité  $F_{SFR}$  est égale à 2, on peut citer une molécule représentée par :

15

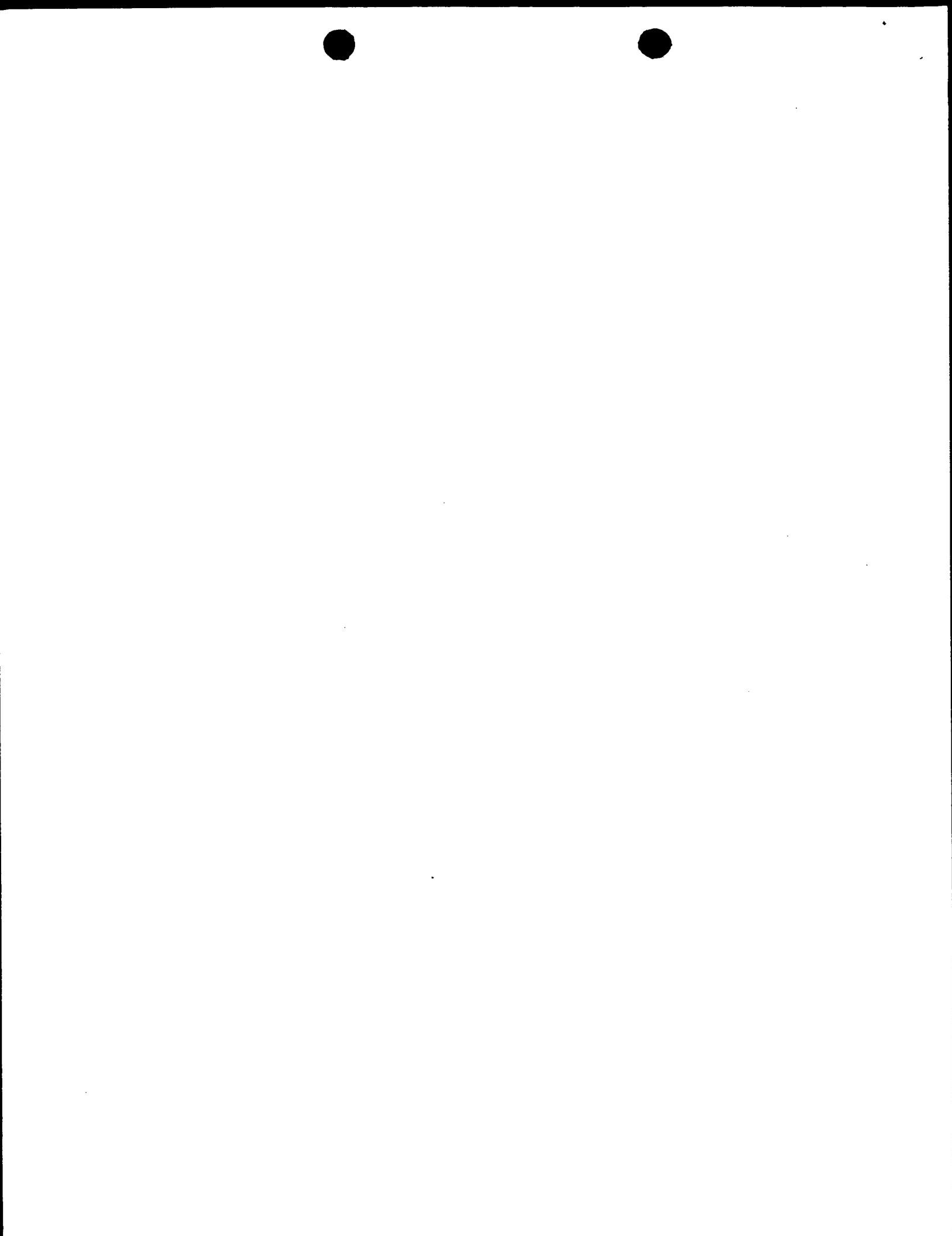


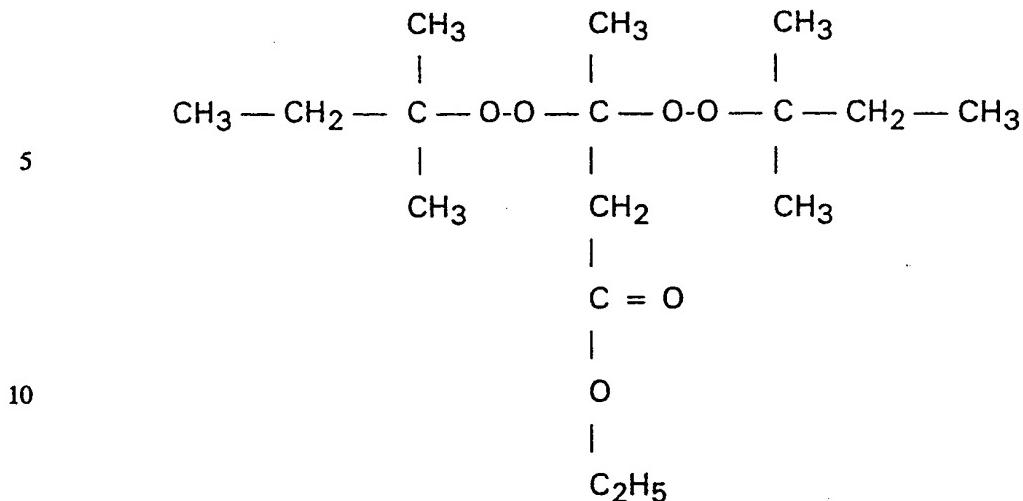
dont les groupements R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 représentent des radicaux alkyle et n représente un nombre entier non nul.

20

Comme exemple d'amorceur dont la fonctionnalité  $F_{AMO}$  est de 2, on peut citer le peroxyde de dicumyle.

Comme exemple d'amorceur dont la fonctionnalité  $F_{AMO}$  est de 4, on peut citer le 3,3-di(tert-amylperoxy)-butyrate d'éthyle que l'on peut représenter par :





car il contient deux enchaînements — O — O — susceptibles chacun de 15 générer deux sites présentant l'état de radical libre, à savoir — O<sup>•</sup>.

Grâce à l'utilisation d'un rapport [F<sub>SFR</sub> x (SFR)] / [F<sub>AMO</sub> x (AMO)] particulier, un domaine de polymérisation est défini à l'intérieur duquel il est possible de contrôler et de choisir la morphologie ainsi que la distribution des tailles de nodules de la composition choc.

20 De plus, le procédé selon l'invention est rapide, malgré l'usage de radical libre stable qui tend généralement à ralentir la polymérisation.

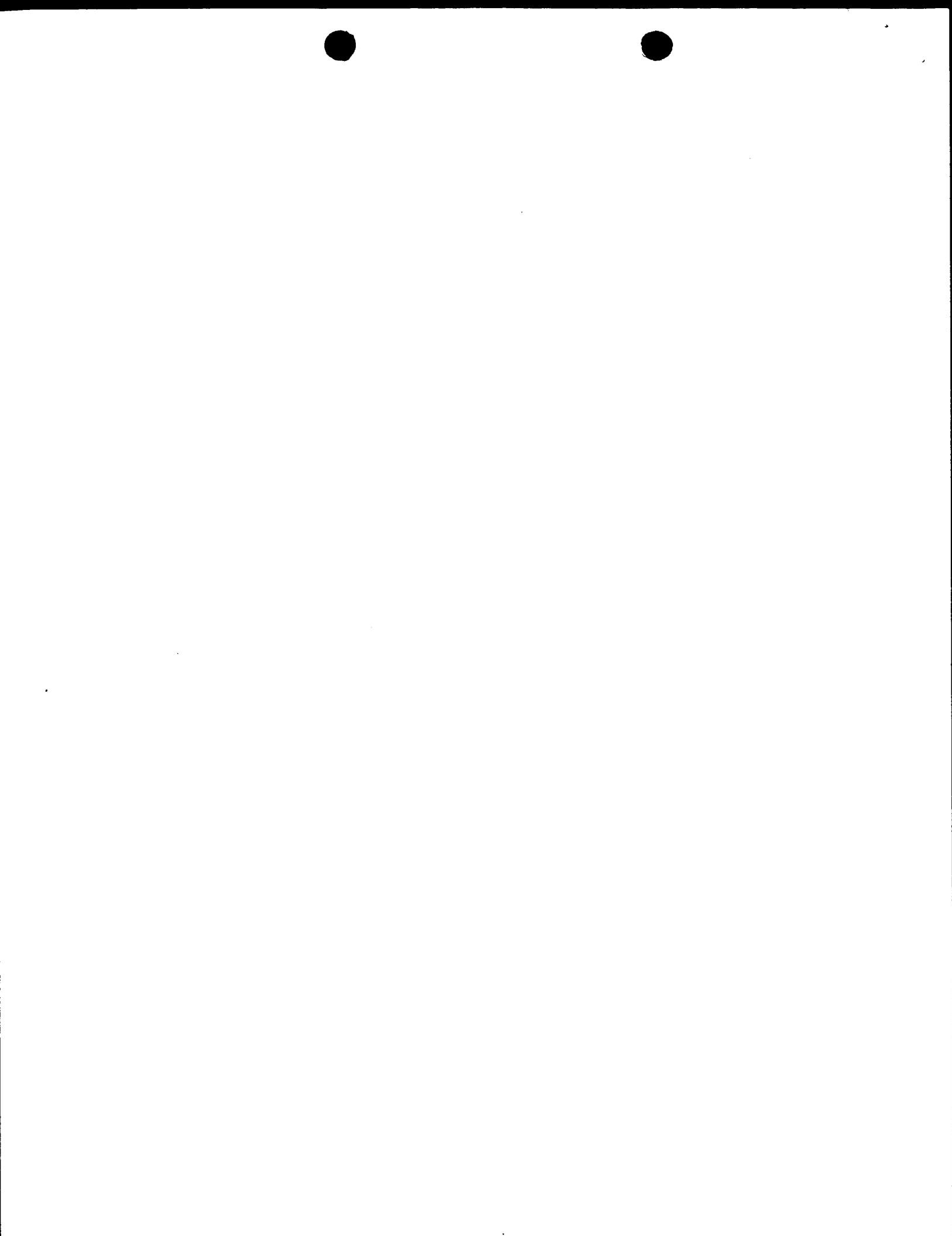
Les morphologies suivantes de nodules de caoutchouc peuvent être obtenues :

- la morphologie de type "salami", ce qui signifie que la particule 25 de caoutchouc contient plusieurs occlusions, généralement sensiblement sphériques, mais non concentriques, de polymère vinylaromatique,

- la morphologie de type "labyrinthe", ce qui signifie que la particule de caoutchouc contient plusieurs occlusions allongées, courbés, généralement non sphériques, généralement dissymétriques, de polymère 30 vinylaromatique,

- la morphologie de type "oignon", ce qui signifie que la particule de caoutchouc est sensiblement sphérique et contient, concentrique ment par rapport à elle-même, plusieurs occlusions de polymère vinylaromatique contenues les unes dans les autres,

35 - la morphologie de type "capsule", ce qui signifie que la particule de caoutchouc, généralement sensiblement sphérique, contient une seule occlusion de polymère vinylaromatique.



Les morphologies "salami", "labyrinthe" et "oignon" peuvent être appelées morphologies "multi-occlusions". Elles sont généralement sensiblement plus grosses que les capsules.

Ces morphologies jouent en particulier sur les propriétés choc et la brillance des compositions finales.

Lorsque, pour un taux de caoutchouc donné et un caoutchouc donné, le greffage est plus faible, les nodules se présentent essentiellement sous la forme de salami.

A l'intérieur du domaine de polymérisation ci-dessus défini, il est possible, pour un taux de caoutchouc donné et un caoutchouc donné, d'augmenter la proportion de nodules se présentant sous la forme de labyrinthe, d'oignon ou de capsules, en augmentant le greffage du caoutchouc.

Il est possible d'augmenter encore la proportion de nodules se présentant sous la forme de capsules en augmentant encore le greffage du caoutchouc. Il est possible de favoriser la formation de capsules par rapport aux autres morphologies en utilisant un caoutchouc de plus faible viscosité.

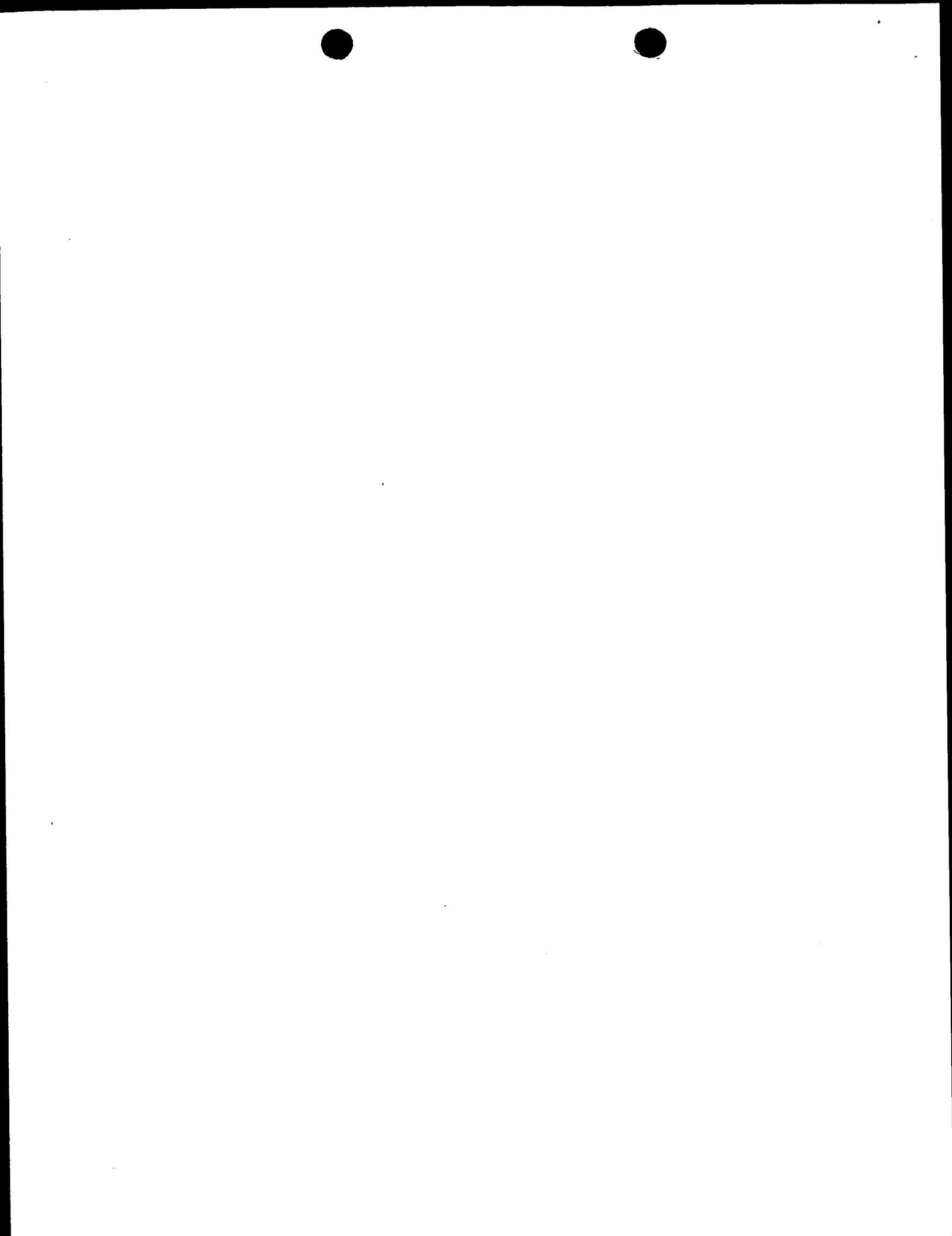
Les avantages de l'invention, en particulier la possibilité d'obtenir une forte proportion de nodules se présentant sous la forme de labyrinthe, oignon ou capsule, voire une morphologie essentiellement sous la forme de capsules, peuvent être obtenus à partir de caoutchouc ne comprenant pas d'unité polymérisé de monomère vinylaromatique et peuvent être obtenues en utilisant un homopolybutadiène comme caoutchouc.

Par greffage du caoutchouc, on entend le greffage du caoutchouc par le monomère vinylaromatique présent dans le milieu de polymérisation.

Le greffage du caoutchouc peut être augmenté en :

- utilisant un amorceur au pouvoir greffant plus élevé,
- 30 - augmentant la température de polymérisation,
- augmentant la quantité d'amorceur.

Le pouvoir greffant de l'amorceur peut être déterminé par des tests comparatifs de routine en analysant la morphologie induite par la nature de l'amorceur. Le pouvoir greffant de l'amorceur est d'autant plus élevé qu'il tend à générer les morphologies suivantes données dans le sens d'une augmentation du pouvoir greffant : salami, puis oignon ou labyrinthe, puis capsule. Des quantités très élevées d'amorceur, par exemple telles que le rapport du produit (AMO) x F<sub>AMO</sub> sur la quantité



molaire de monomère vinylaromatique, soit supérieur à  $2.10^{-4}$ , voire supérieur à  $4.10^{-4}$ , voire supérieur à  $6.10^{-4}$ , peuvent être introduites. De telles quantités ne sont pas habituelles pour les procédés de polymérisation de monomères vinylaromatique car elles provoquent de 5 forts dégagements de chaleur difficiles à évacuer et pouvant être dangereux. Dans le cadre de la présente invention, la demanderesse a pu constater que des dégagements de chaleur inférieurs à ceux habituellement observés compte tenu des quantités d'amorceur utilisés, étaient générés. Ce phénomène permet l'utilisation de fortes quantités 10 d'amorceur, permettant de ce fait de contrôler à loisir le greffage et la morphologie des particules.

Le procédé selon l'invention permet l'obtention de compositions particulièrement résistantes aux chocs et/ou particulièrement brillantes, avec une vitesse de polymérisation élevée.

15 Le procédé selon l'invention mène à des compositions présentant une fluidité élevée et un point vicat élevé, le cas échéant en combinaison avec une résistance aux chocs élevée.

Pour le cas où l'on recherche une composition dont une propriété essentielle est la résistance aux chocs (ci-après appelée composition 20 "choc"), il est recommandé de chercher des conditions telles que les nodules de caoutchouc présentent à la fois partiellement une morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement une morphologie oignon et/ou capsule. De plus, il est recommandé de chercher des conditions telles que la distribution des tailles de nodule soit élargie et soit même 25 bimodale. Dans le cadre de la présente invention, lorsqu'une composition comprend au moins partiellement des nodules de type salami et/ou labyrinthe et que les conditions de greffage sont augmentées, on observe une augmentation de la quantité de nodules de type capsule et la brillance de la composition s'en trouve augmentée. Par ailleurs, pour ce type de 30 composition "choc" comprenant des nodules de type salami et/ou labyrinthe, la distribution des tailles de nodule est plus large qu'une compositions provenant du même procédé mais dans lequel aucun radical libre stable n'aurait été introduit. Une telle composition présente une forte résistance aux chocs. Pour ce type de composition "choc", le procédé 35 selon l'invention permet une bonne valorisation du caoutchouc, c'est-à-dire qu'il mène à des compositions présentant une forte résistance aux chocs pour une relativement faible quantité de caoutchouc.



Une telle composition "choc" est de préférence telle que dans une de ses coupes,

- 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 5 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ,

- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ ,

- 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, 10 correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ .

Lorsque le greffage des particules est relativement faible, la morphologie des particules, en fonction des domaines de taille des diamètres équivalents est la suivante :

15 • 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,

• 1 à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,

• supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la 20 morphologie salami.

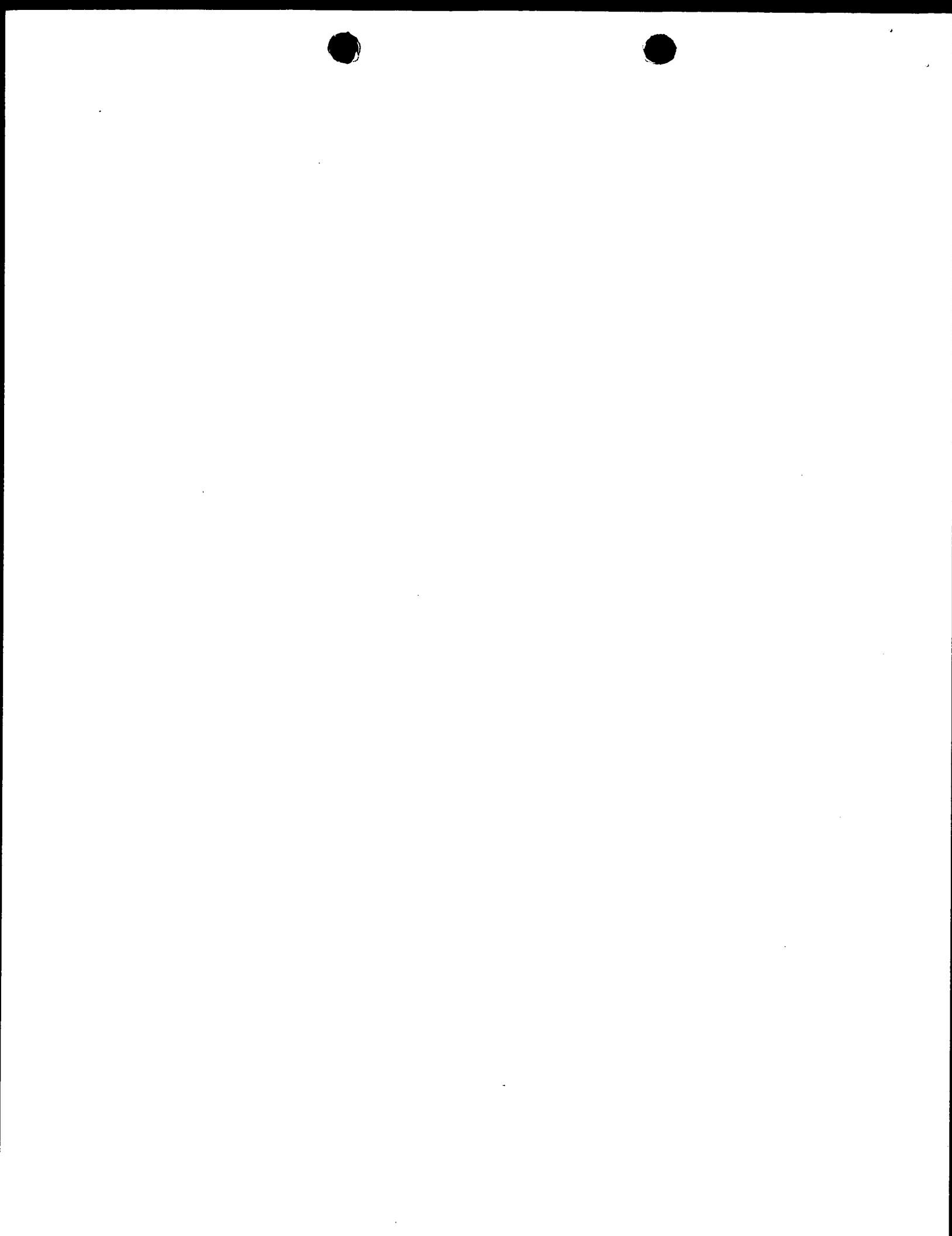
Lorsque le greffage des particules est plus élevé, la morphologie des particules, en fonction des domaines de taille est la suivante :

• 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,

25 • 1 à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,

• supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe,

Les compositions "choc" peuvent notamment servir à la 30 réalisation d'articles moulés par injection dans le domaine de l'audio-vidéo (coffrets de téléviseurs ou de magnétoscopes) ou de la bureautique (coffrets d'ordinateurs, d'imprimantes ou de télécopieurs). Pour ces réalisations, il est nécessaire de pouvoir disposer de compositions présentant à la fois une fluidité élevée (pour faciliter l'injection), une 35 résistance aux chocs élevés et une température vicat élevée (pour améliorer la tenue à chaud, c'est-à-dire limiter les déformations dues à la chaleur). L'invention permet l'obtention de compositions présentant ces combinaisons de propriétés.



Le procédé selon l'invention peut également mener à une composition dont les nodules de caoutchouc se présentent essentiellement sous la forme de capsules. Une telle composition (ci-après appelée composition "brillante") présente une forte brillance et est généralement essentiellement monomodale. Une telle composition peut être obtenue en exerçant un fort greffage lors de la polymérisation et en utilisant un caoutchouc de suffisamment faible viscosité. Il est également important de prendre garde à ce que l'agitation lors de la polymérisation exerce un cisaillement suffisant pour que la morphologie capsule soit obtenue. Une telle composition "brillante" est telle que dans une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ .

Les compositions "brillantes" présentent également une bonne transparence, ce qui se traduit par de faibles valeurs de Haze. De très faibles valeurs de Haze peuvent être obtenues malgré l'utilisation d'homopolybutadiène alors que dans l'art antérieur, on utilise généralement comme caoutchouc un copolymère styrène-butadiène pour faire baisser le Haze. Le cas échéant, afin encore d'améliorer la transparence, il est possible de mélanger ces compositions "brillantes" à du polystyrène cristal. Ces compositions brillantes, alliées ou non à du polystyrène cristal trouvent notamment une utilisation dans le domaine de l'emballage pour la réalisation par thermoformage de pots, gobelets, barquettes dont l'épaisseur moyenne de la paroi est généralement comprise entre 25 et 750 microns et plus particulièrement entre 50 et 250 microns.

Dans tous les cas, notamment dans celui des compositions "choc" et "brillante", la composition finale comprend une matrice d'un polymère vinylaromatique entourant des particules d'un caoutchouc, ladite composition comprenant également un radical libre stable et/ou un groupement génératrice d'un radical libre stable faisant partie d'une chaîne de polymère. En effet, le radical libre stable peut se trouver essentiellement sous forme libre, et/ou sous forme liée par une liaison covalente à une chaîne de polymère. Généralement, la tendance d'un groupement génératrice de radical libre stable à libérer son radical libre stable augmente avec la température. La composition finale est donc plus ou moins riche en radical libre stable ou groupement génératrice de radical libre stable, suivant l'intensité du traitement de dévolatilisation réalisé sur



la dite composition et également suivant la nature du radical libre stable ou du groupement générateur d'un radical libre stable. Le traitement de dévolatilisation est d'autant plus intense que sa durée est longue et/ou sa température est élevée et/ou son vide est poussé.

5 Du fait de la présence d'un radical libre stable et/ou groupement générateur d'un radical libre stable, la composition finale présente une résistance améliorée à la dépolymérisation à chaud et aux ultraviolets.

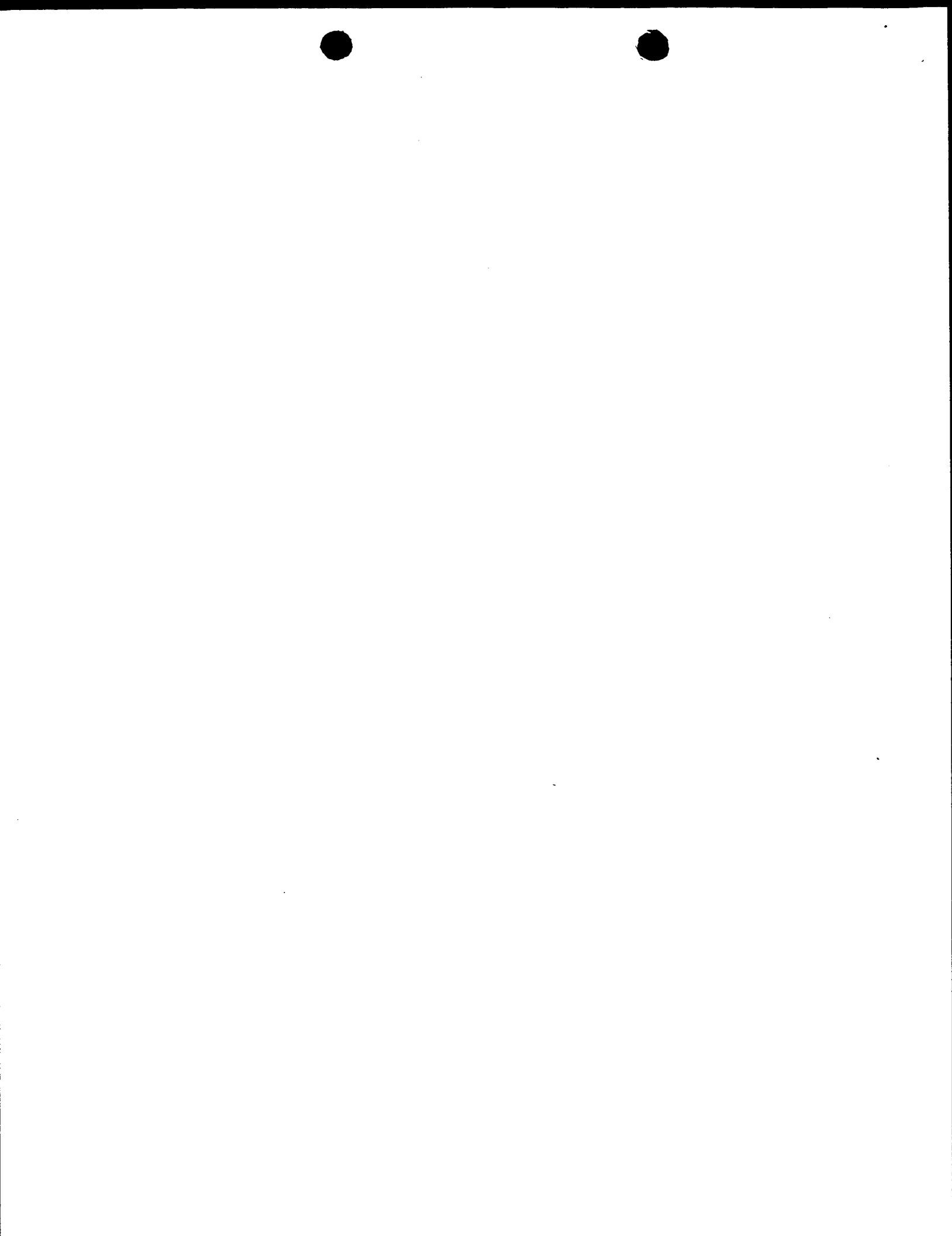
De plus, grâce à la possibilité d'utiliser de fortes quantités d'amorceur de polymérisation, notamment de la famille des peroxydes, le  
10 greffage du caoutchouc par le monomère vinylaromatique est amélioré, ce qui a pour effet de diminuer, pour une température donnée, le retrait du matériau. Cette amélioration engendre une diminution de la vitesse de combustion du matériau, ce qui est un avantage appréciable, notamment dans le domaine de l'audio-vidéo ou de la bureautique.

15 Le caoutchouc peut par exemple présenter une viscosité allant de 15 à 300 mPa.s mesurée à 25 °C à 5 % en poids dans le styrène.

Le caoutchouc, notamment dans le cas d'un polybutadiène, présente généralement une masse moléculaire moyenne en poids (Mw), exprimée en g/mole, allant de 110 000 à 350 000, et de préférence de  
20 150 000 à 300 000, et présente généralement une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn), exprimée en g/mole, allant de 50 000 à 250 000, et de préférence de 70 000 à 200 000.

A titre d'exemple, pour le cas où l'on cherche à réaliser une composition "choc", c'est-à-dire comprenant à la fois partiellement des  
25 nodules à la morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement des nodules à la morphologie oignon et/ou capsule, on peut utiliser un homopolybutadiène dont la viscosité va de 60 à 300 mPa.s mesurée à 25°C à 5 % en poids dans le styrène. Dans le cas d'une telle composition "choc", le caoutchouc, notamment dans le cas d'un polybutadiène,  
30 présente de préférence une masse moléculaire moyenne en poids, allant de 175 000 à 350 000 et de manière encore préférée de 200 000 à 300 000, et présente de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre, allant de 70 000 à 250 000 et manière encore préférée de 90 000 à 200 000.

35 A titre d'exemple, pour le cas où l'on cherche à réaliser une composition "brillante", c'est-à-dire dont l'essentiel des nodules se présentent sous la forme de capsules, on peut utiliser un homopolybutadiène dont la viscosité va de 15 à 60 mPa.s mesurée à

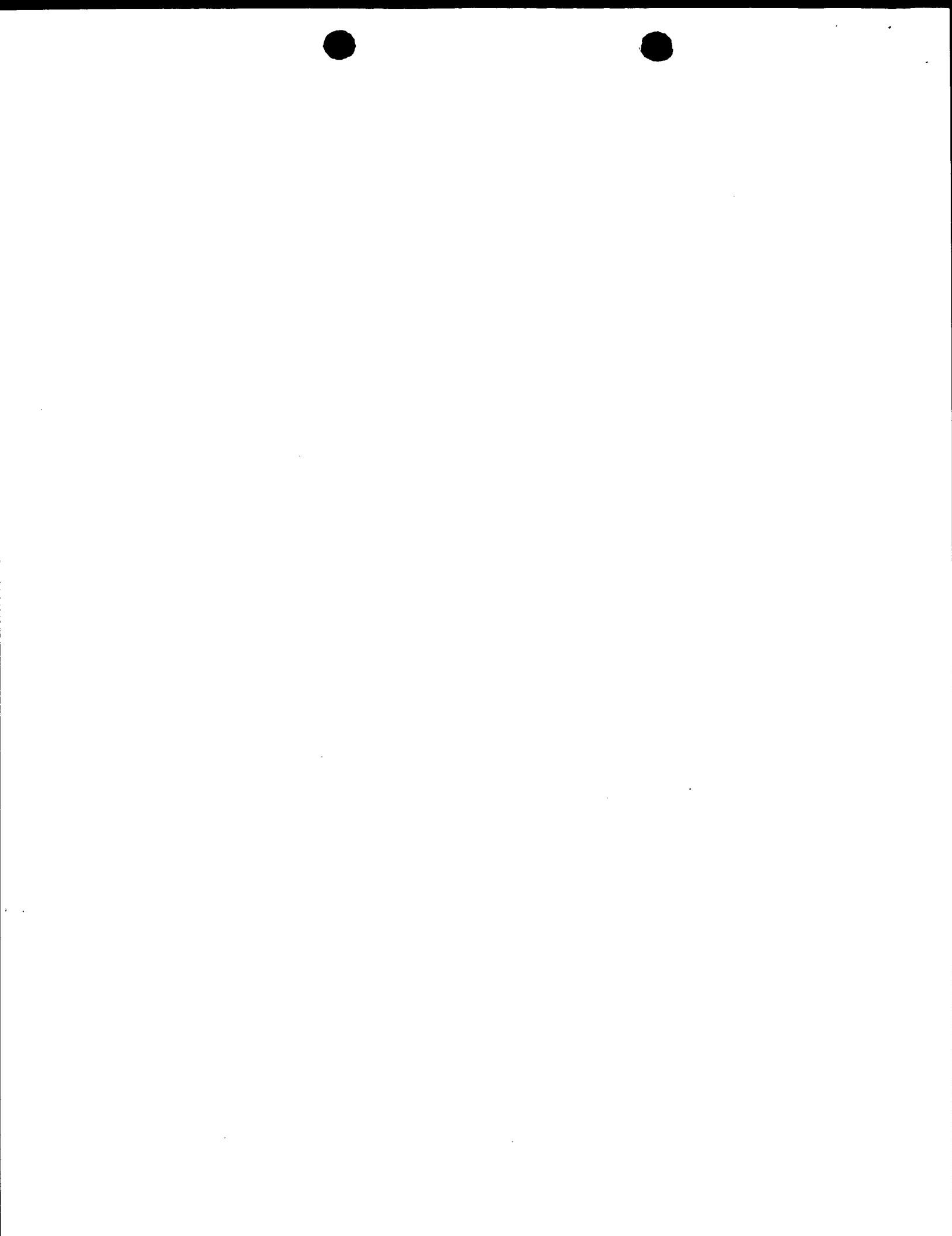


25 °C à 5 % en poids dans le styrène. Dans le cas d'une telle composition "brillante", le caoutchouc, notamment dans le cas d'un polybutadiène, présente de préférence une masse moléculaire moyenne en poids, allant de 110 000 à 200 000, et de préférence, allant de 150 000 à 200 000,  
5 et présente de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 200 000 et de manière encore préférée de 70 000 à 150 000.

Il ne faut pas confondre un radical libre stable avec les radicaux libres dont la durée de vie est éphémère (quelques millisecondes) comme  
10 les radicaux libres issus des amorceurs habituels de polymérisation comme les peroxydes, hydroperoxydes et amorceurs de type azoïques. Les radicaux libres amorceurs de polymérisation tendent à accélérer la polymérisation. Au contraire, les radicaux libres stables tendent généralement à ralentir la polymérisation. On peut généralement dire  
15 qu'un radical libre est stable au sens de la présente invention s'il n'est pas amorceur de polymérisation et si, dans les conditions d'utilisation de la présente invention, la durée moyenne de vie du radical est d'au moins cinq minutes. Au cours de cette durée moyenne de vie, les molécules du radical libre stable alternent en permanence l'état de radical et l'état de  
20 groupement lié par une liaison covalente à une chaîne de polymère. Bien entendu, il est préférable que le radical libre stable présente une bonne stabilité pendant toute la durée de son utilisation dans le cadre de la présente invention. Généralement, un radical libre stable peut être isolé à l'état de radical à la température ambiante. Un radical libre stable est  
25 suffisamment stable pour que son état de radical libre puisse être caractérisé par les méthodes spectroscopiques.

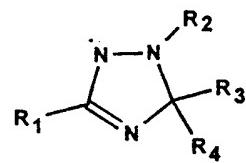
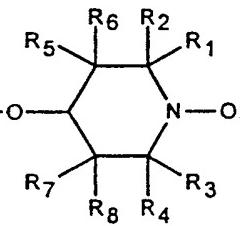
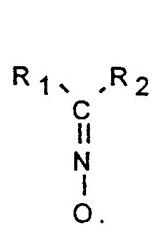
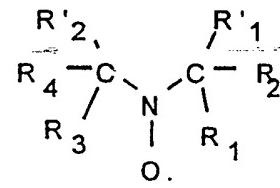
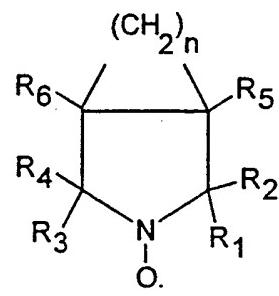
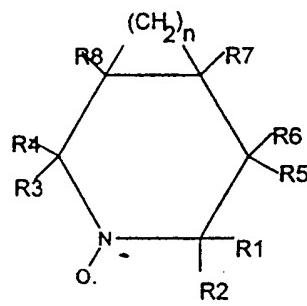
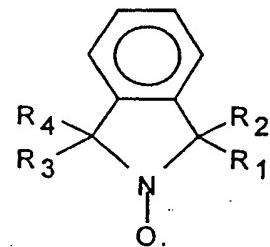
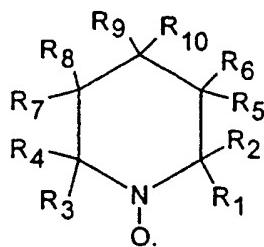
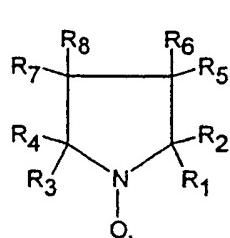
Il est rappelé que la notion de radical libre stable est connue de l'homme du métier pour désigner un radical tellement persistant et non réactif vis-à-vis de l'air et de l'humidité dans l'air ambiant, que le radical  
30 pur peut être manipulé et stocké sans plus de précautions à la température ambiante que le sont la majorité des produits chimiques commerciaux (voir à ce sujet D. Griller et K. Ingold, Accounts of Chemical Research, 1976, 9, 13-19, ou Organic Chemistry of Stable Free Radicals, A. Forrester et coll., Academic Press, 1968).

35 La famille des radicaux libres stables inclut notamment les composés agissant comme inhibiteurs de polymérisation radicalaire pour le stockage de monomères, les radicaux nitroxyles stables c'est-à-dire



10

comprenant le groupement  $=N-O^\bullet$ . On peut utiliser comme radical libre stable par exemple les radicaux représentés par les formules suivantes:



10

dans lesquelles n représente un nombre entier non nul et R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2 pouvant être identiques ou différents représentent un atome d'halogène tel que le chlore, le brome ou l'iode, un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé tels qu'un radical alkyle ou phényle, ou un groupement ester -COOR ou un groupement alcoxyle -OR, ou un groupement phosphonate -PO(OR)<sub>2</sub>, ou une chaîne de polymère pouvant par exemple être une chaîne de polyméthacrylate de méthyle, de polybutadiène, de polyoléfine comme de polyéthylène ou de polypropylène, mais étant de préférence une chaîne de polystyrène, et dans lesquelles R5, R6, R7, R8, R9 et R10, pouvant être identiques ou différent, peuvent être choisis dans la même famille de



groupement que celle qui vient d'être envisagée pour R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub>, et de plus peuvent représenter un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyde -OH, un groupement acide tel que -COOH ou -PO(OH)<sub>2</sub> ou -SO<sub>3</sub>H.

5 En particulier, le radical libre stable peut être le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy commercialisé sous la marque PROXYL, le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy, généralement commercialisé sous la dénomination TEMPO, le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy commercialisé sous la dénomination 4-  
10 hydroxy TEMPO, ou le bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)sébacate commercialisé sous la marque CXA 5415 par la société Ciba Specialty Chemical.

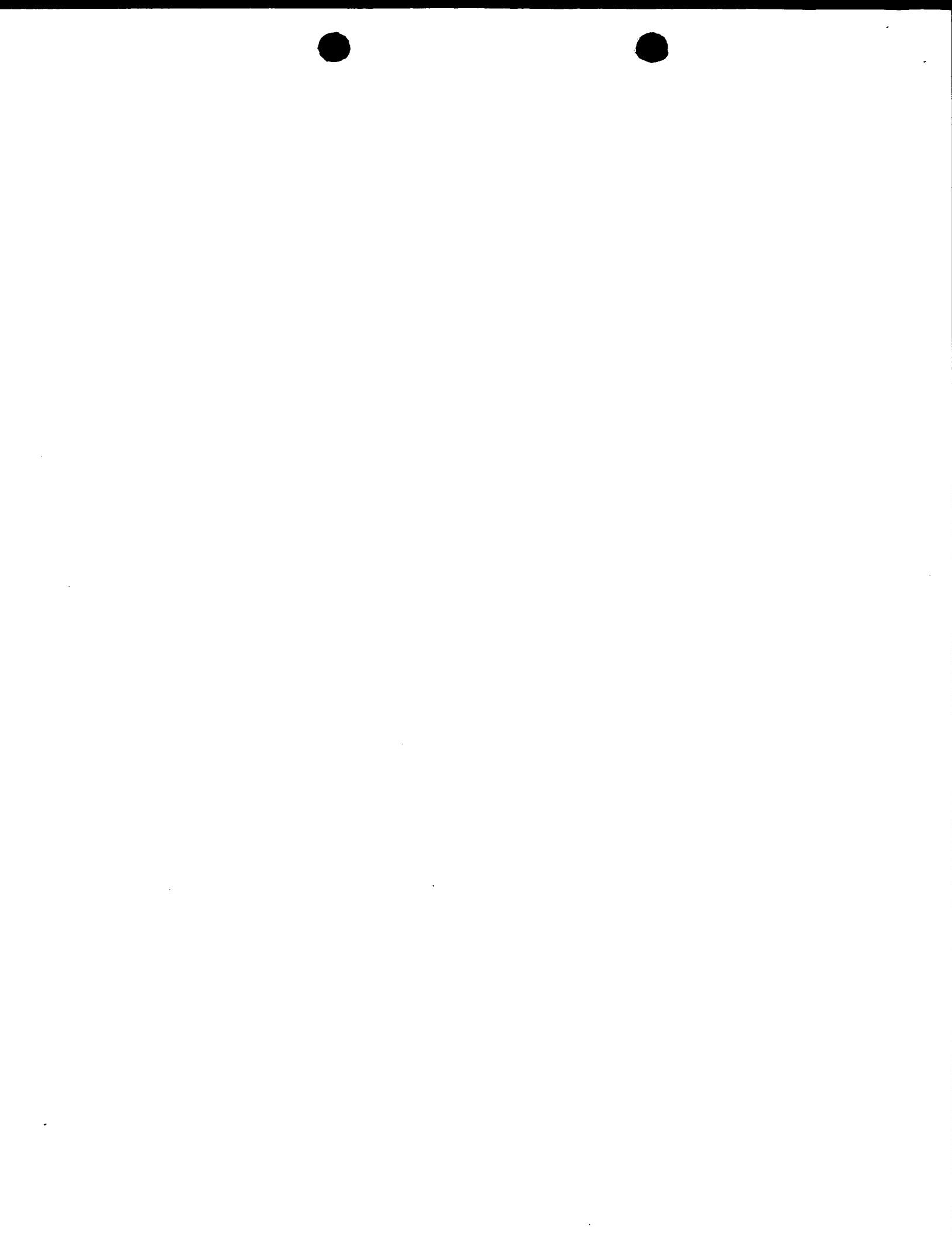
Le radical libre stable peut également être choisi dans la liste suivante :

- 15 - N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,  
- N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,  
- N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,  
- N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,  
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,  
20 - N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,  
- N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,  
- 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy,  
- 2,4,6-tri-tert-butylphenoxy.

25 Dans le cadre de la présente demande, le radical libre stable n'est pas introduit dans le milieu de polymérisation sous une forme liée au caoutchouc comme ce serait le cas avec un caoutchouc porteur d'un groupement génératrice d'un radical libre stable.

L'amorceur est un amorceur de polymérisation radicalaire pouvant 30 être choisi parmi les peroxydes de diacyle, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals. Des amorceurs particulièrement adaptés sont les suivants :

- carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,  
- carbonate d'éthyle-2 hexyle et de peroxy-tert-butyle,  
35 - peroxyde de dicumyle,  
- peroxyde de ditertiobutyle,  
- bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,  
- bis(tert-butylperoxy)-1,1triméthyl-3,3,5 cyclohexane,



- tertiobutylperoxyacétate,
  - peroxyde de cumyle et de tertiobutyle,
  - perbenzoate de tertiobutyle,
  - éthyl-2 perhexanoate de tertiobutyle.
- 5
  - bis(tert-butylperoxy)-2,2butane,
  - bis(tert-butyl)-4,4valérate de butyle,
  - bis(tert-butyl)-3,3butyrate d'éthyle,
  - 2,2-bis(4,4-ditert-butylperoxycyclohexyl)propane.

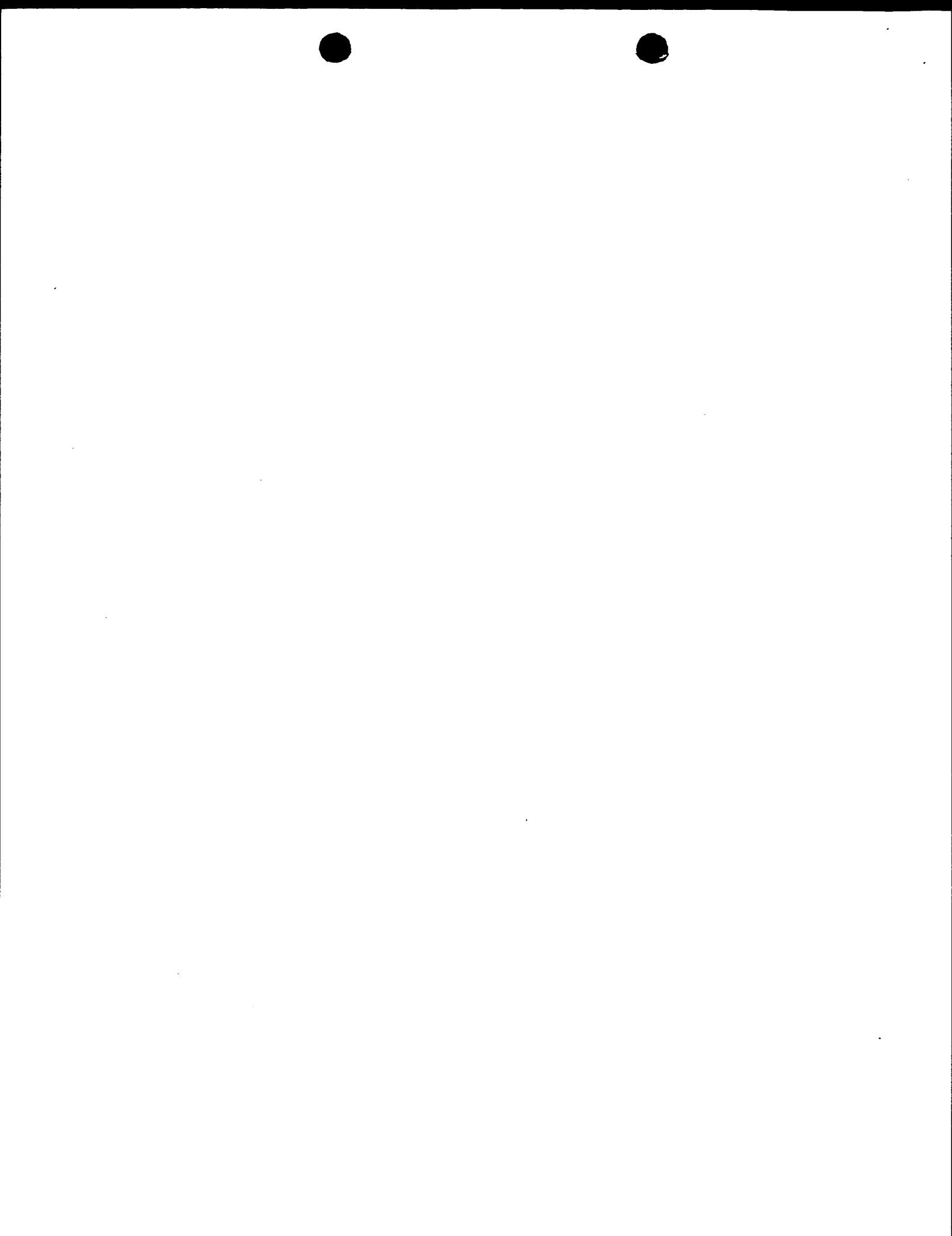
Les amorceurs générant au moins un radical tertiobutyloxy, c'est-  
10 à-dire  $(CH_3)_3-C-O^\bullet$  sont plus particulièrement adaptés.

Il est préférable de choisir un amorceur générant des radicaux ayant la tendance la plus faible possible à former un adduit avec le radical libre stable, lesdits radicaux présentant en outre le plus fort possible potentiel de greffage sur le caoutchouc par arrachement d'atomes  
15 d'hydrogène dudit caoutchouc.

Par monomère vinylaromatique au sens de la présente invention, on entend un monomère aromatique à insaturation éthylénique tel que le styrène, le vinyltoluène, l'alphanéthylstyrène, l'alphaéthylstyrène, le méthyl-4-styrène, le méthyl-3-styrène, le méthoxy-4-styrène,  
20 l'hydroxyméthyl-2-styrène, l'éthyl-4-styrène, l'éthoxy-4-styrène, le diméthyl-3,4-styrène, le chloro-2-styrène, le chloro-3-styrène, le chloro-4-méthyl-3-styrène, le tert.-butyl-3-styrène, le dichloro-2,4-styrène, le dichloro-2,6-styrène, le vinyl-1-naphtalène, le vinylanthracène.

Le styrène est un monomère vinylaromatique préféré.  
25       Le caoutchouc est un élastomère habituellement utilisé pour conférer des propriétés chocs aux polymères vinylaromatiques. Le caoutchouc peut être un polydiène conjugué tel que le polybutadiène, le polyisoprène, les copolymères styrène-butadiène de type élastomère également appelés caoutchouc "SBR" ("styrène-butadiène rubber"). Le  
30       caoutchouc peut comprendre moins de 10 %, et de manière préférée moins de 5 % en poids d'unité polymérisée de monomère vinylaromatique. Le caoutchouc peut ne pas comprendre de monomère vinylaromatique en tant qu'unité de polymérisation comme c'est le cas pour les copolymères à bloc styrène-butadiène. Le caoutchouc peut donc  
35       être un homopolybutadiène. Le milieu de polymérisation lors de l'étape du procédé selon l'invention peut comprendre au départ :

- pour 100 parties en poids de monomère vinylaromatique,
- 2 à 35 parties en poids de caoutchouc et



- 0 à 50 parties en poids de solvant.

Le solvant peut être organique et choisi de sorte qu'il ne bout pas dans les conditions de polymérisation et de telle sorte qu'il soit miscible avec le monomère vinylaromatique et le polymère vinylaromatique qui en 5 dérive. On peut utiliser les hydrocarbures alicycliques tel que le cyclohexane ou de manière préférée, les aromatiques tels que le toluène, le benzène, l'éthylbenzène ou le xylène.

Le milieu de polymérisation peut de plus contenir au moins un monomère copolymérisable avec le ou les monomères vinylaromatique(s), 10 comme par exemple au moins un monomère acrylique ou méthacrylique ou l'acrylonitrile. Le terme polymérisation recouvre donc ceux d'homopolymérisation, copolymérisation et interpolymérisation et le terme polymère recouvre ceux d'homopolymère, copolymère et interpolymère.

Après le phénomène dit d'inversion de phase, c'est-à-dire de 15 formation des particules, il est possible d'ajouter un amorceur de polymérisation identique ou différent de celui présent en début de polymérisation, de façon à augmenter la vitesse de polymérisation. Les quantités d'amorceur ajoutés après inversion de phase ne sont pas à prendre en compte pour le calcul du rapport  $[FSFR \times (SFR)] / [FAMO \times 20 (AMO)]$  dont il est question dans la présente demande.

De préférence, la masse moléculaire moyenne en poids ( $M_w$ ) de la matrice en polymère vinylaromatique va de 90 000 à 250 000, et de préférence de 100 000 à 200 000. Généralement, la polymolécularité  $M_w/M_n$  de la matrice va de 2,2 à 3,5 et plus particulièrement de 2,3 à 3.

25 Dans le cas d'une composition "choc", la masse moléculaire moyenne en poids de la matrice va généralement de 90 000 à 200 000 et de préférence de 100 000 à 150 000, par exemple de 110 000 à 130 000.

Dans le cas d'une composition "brillante", la masse moléculaire 30 moyenne en poids de la matrice va généralement de 130 000 à 250 000, par exemple de 150 000 à 200 000.

On peut ajouter au milieu de polymérisation, avant ou au cours de la polymérisation, au moins un adjuvant habituel à ce genre de préparation. Ces adjuvants peuvent être des plastifiants comme des huiles 35 minérales, le stéarate de butyle ou le phtalate de diocyle, des stabilisants comme des antioxydants pouvant être le phénol substitué par un groupement alkyl tel que le ditertiobutylparacrésol ou les phosphites telles que le trinonylphénylphosphite.



Si un plastifiant est introduit, celui-ci peut être l'être en quantité telle qu'il soit présent dans la composition finalement synthétisée à raison de 0 à 6% en poids.

Si un stabilisant est introduit, celui-ci peut être présent dans le 5 milieu de polymérisation à raison de 0 à 3000 ppm.

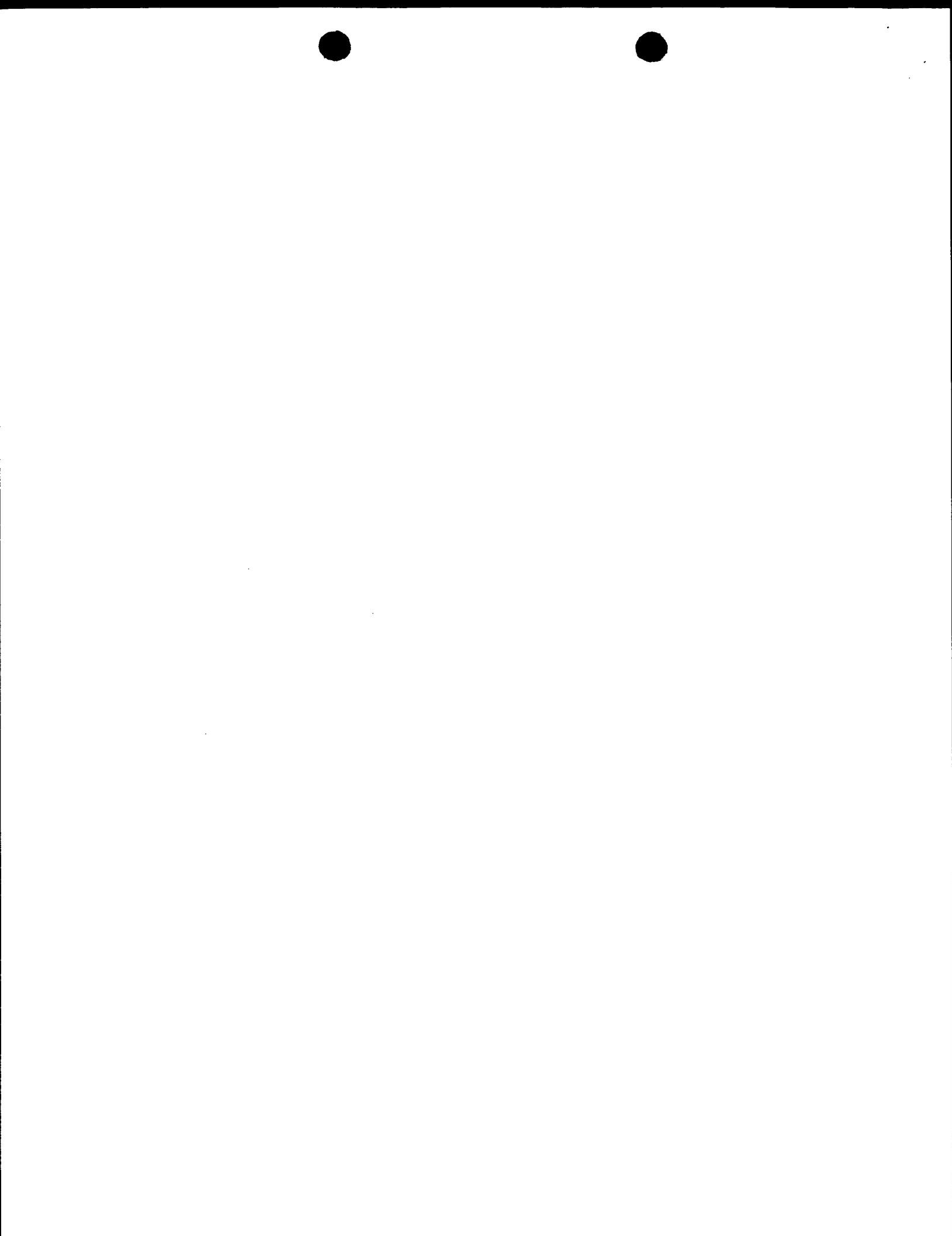
Au cours de la polymérisation se produit le phénomène bien connu d'inversion de phase conduisant à la formation de nodules de caoutchouc dispersés dans une matrice de polymère vinylaromatique. Pendant cette polymérisation, l'agitation doit être suffisante pour que la dispersion des 10 nodules de caoutchouc soit uniforme.

La polymérisation peut être menée en discontinu (batch). La polymérisation peut également être menée en continu, et dans ce cas, de préférence de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur piston ("plug flow reactor" en anglais). Si la polymérisation est menée en 15 continu de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur agité ("continuously stirred tank reactor" ou "CSTR" en anglais), alors, de préférence, la polymérisation a déjà commencé dans au moins un autre réacteur avant l'entrée dans ledit réacteur agité d'inversion de phase.

Après polymérisation, il convient de procéder à l'élimination des 20 espèces volatiles comme les monomères n'ayant pas réagi et l'éventuel solvant organique. Ceci peut être réalisé par des techniques conventionnelles comme par l'usage d'un dévolatiliseur fonctionnant à chaud et sous vide.

La teneur finale de la composition selon l'invention en caoutchouc 25 et en polymère vinylaromatique dépend du degré d'avancement de la polymérisation réalisée avant élimination des espèces volatiles. En effet, si le degré d'avancement de la polymérisation est faible, l'élimination des espèces volatiles produira l'élimination d'une forte quantité de monomère vinylaromatique et la teneur finale de la composition en caoutchouc sera 30 plus élevée.

L'avancement de la polymérisation peut être suivi grâce à des prélèvements effectués au cours de l'étape de polymérisation et par détermination du taux de solide sur les échantillons prélevés. Par taux de solide on entend le pourcentage en poids de solide obtenu après 35 évaporation sous un vide de 25 millibars pendant environ 20 minutes à 200° C des échantillons prélevés par rapport au poids initial de l'échantillon prélevé. On pourra pousser la polymérisation, par exemple



jusqu'à l'obtention d'un taux de solide compris entre 60 et 80 % en poids.

Il est préférable d'ajuster les quantités en ingrédients introduits et les conditions de fabrication pour que la composition finale contienne 5 entre 2 et 25 % et de manière encore préférée entre 4 et 15 % de caoutchouc.

De préférence, l'étape du procédé selon l'invention est réalisée au moins partiellement à une température allant de 80 à 140°C, par exemple entre 90 et 130°C.

10 De préférence, l'étape du procédé selon l'invention est réalisée au moins partiellement avant inversion de phase à une température T telle que  $T_{1/2} - 20^\circ\text{C} < T < T_{1/2} + 20^\circ\text{C}$

et de préférence telle que  $T_{1/2} - 10^\circ\text{C} < T < T_{1/2} + 10^\circ\text{C}$ , dans lesquelles 15  $T_{1/2}$  représente la température pour laquelle 50 % de l'amorceur s'est décomposé en une heure. L'essentiel de la polymérisation peut être réalisé dans les domaines de température qui viennent d'être donnés.

L'amorceur de polymérisation peut par exemple être présent de façon à ce que le rapport molaire de (AMO)  $\times$  FAMO sur la quantité de monomère vinylaromatique aille de  $1.10^{-5}$  à  $1.10^{-2}$ .

20 Le radical libre stable est de préférence présent de façon à ce que

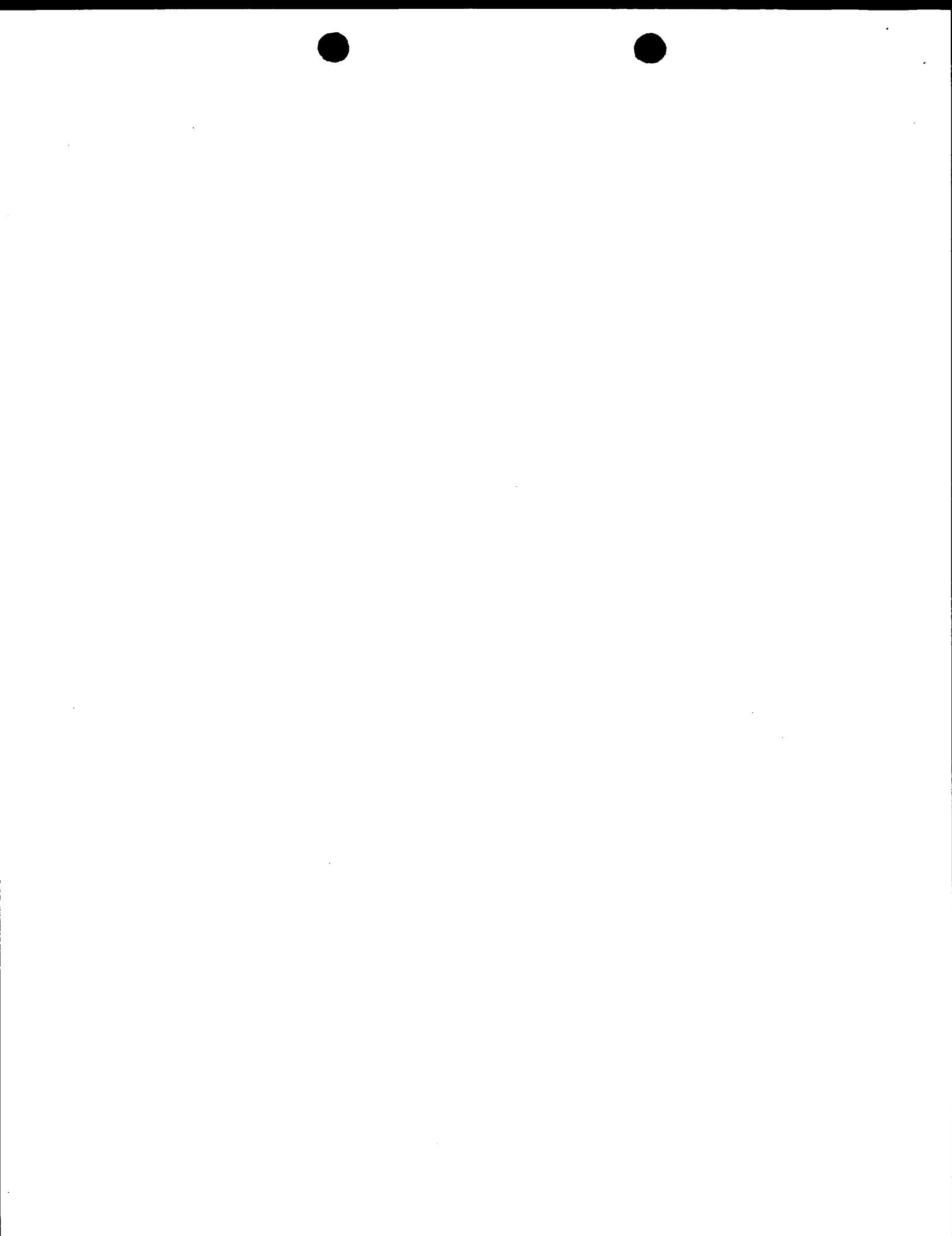
$$\frac{(SFR) \times FSFR}{0,1 < \frac{\text{_____}}{(CA)} < 10}$$

dans laquelle (CA) représente le nombre de moles de caoutchouc.

25 Le procédé de polymérisation selon l'invention permet l'obtention de compositions "choc" présentant à la fois une fluidité élevée (fort MI<sub>5</sub>), une résistance aux chocs élevée et un point vicat élevé. Il est généralement très difficile d'obtenir de fortes valeurs pour ces trois propriétés en même temps.

30 Pour augmenter la fluidité, il convient de diminuer la masse moléculaire du polymère vinylaromatique, ce qui peut se faire en augmentant la température de polymérisation et en diminuant la durée de polymérisation, et/ou en augmentant la concentration en agent de transfert de chaîne (comme les mercaptans tels le n-dodécylmercaptopan ou

35 le tertio-dodécylmercaptopan) dans le milieu de polymérisation de préférence après l'inversion de phase. Dans le cadre du procédé selon l'invention, il est possible, par les moyens qui viennent d'être dits, d'obtenir une composition "choc" présentant un indice de fluidité MI<sub>5</sub> (210°C sous 5



kg) supérieur à 15, tout en conservant une température vicat 1 kg supérieure à 94, voire supérieure à 94,5 et une résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé supérieure à 8, voire supérieure à 9.

Dans les exemples qui suivent, les techniques suivantes ont été 5 utilisées :

- indice de fluidité MI 5 (à 210°C sous 5 kg): norme ISO 1133 H,
- résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé: norme ISO 180/1A,
- Température Vicat 1 kg : norme ISO 306A50,
- Brillance : elle est mesurée sur des chistolles de 60 mm de 10 diamètre, par détermination de la lumière réfléchie lorsque l'échantillon est soumis à un faisceau de rayons lumineux sous un angle de 60°, selon la norme ASTM D523. L'appareil de mesure utilisé est le Micro-Tri-Gloss BYK GARDNER GLØ1.

Haze : il est mesuré sur un film d'épaisseur 300 microns environ 15 obtenu par compression à chaud d'une chistolle injectée de 60 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Il est mesuré à l'aide du Spectrocolorimètre BYK GARDNER, selon la norme ASTM D 1003.

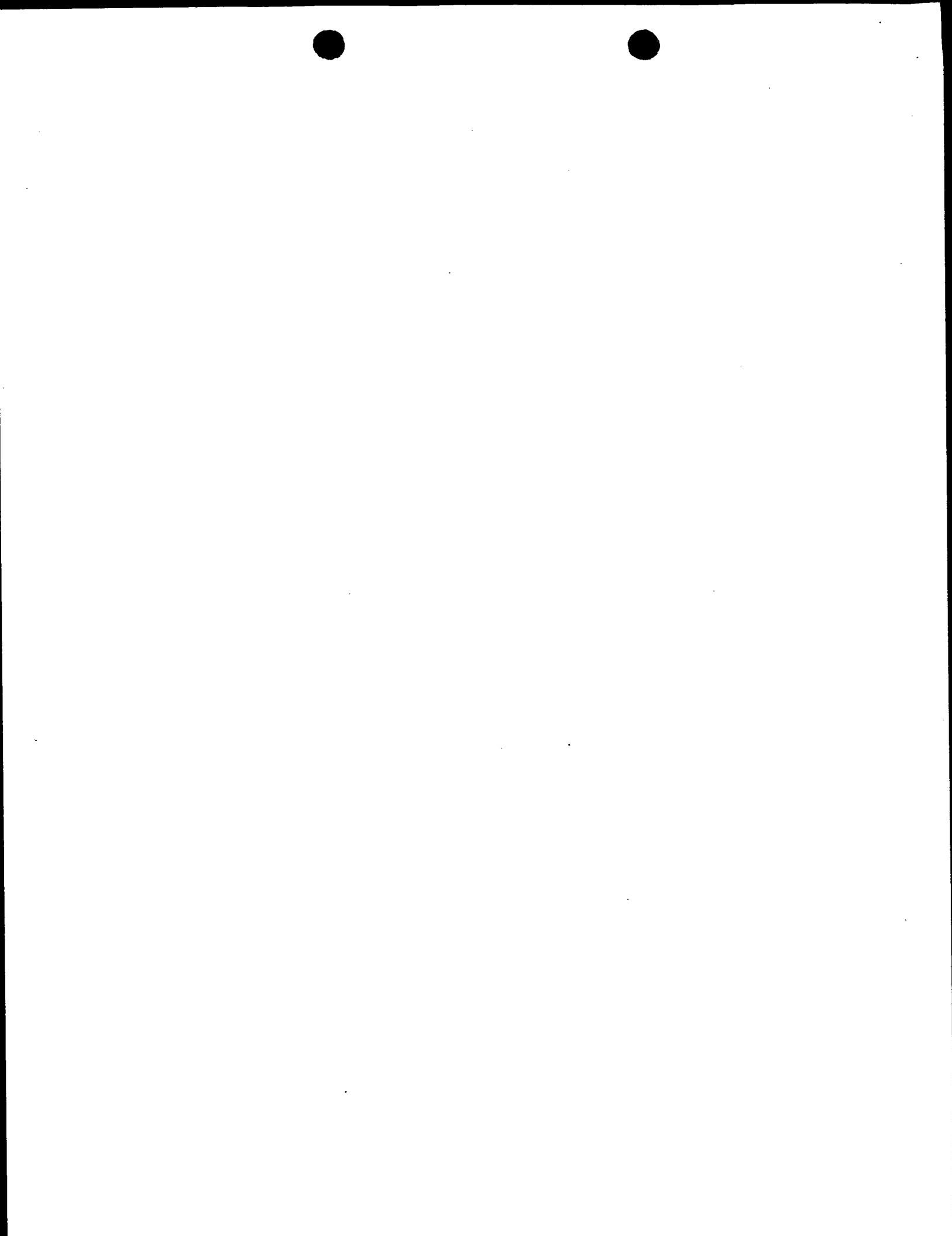
- morphologie : microscopie électronique à balayage sur coupes traitées au tétraoxyde d'osmium.

20 Dans le tableau 2, on a indiqué les morphologies obtenus pour les exemples dans trois domaines de taille de diamètre équivalent (0,1 à 1 µm ; 1 à 1,6 µm ; supérieur à 1,6 µm). Dans chaque domaine de taille, si une seule morphologie est indiquée, cela signifie que, dans une coupe du matériau, plus de 90 % de la surface occupée par les particules 25 correspondant à ce domaine, présentent la morphologie indiquée. Dans chaque domaine de taille, si plusieurs morphologies sont indiquées, l'une d'elle est soulignée, ce qui signifie que, dans une coupe du matériau, plus de 90 % de la surface occupée par les particules correspondant à ce domaine, présentent la morphologie soulignée.

30 La distribution des tailles des particules a été déterminée de la façon décrite ci-après.

De 15 à 20 clichés sont réalisés pour chaque produit analysé. Ces clichés sont pris de manière aléatoire dans des coupes minces. Le grossissement est choisi en fonction de la taille des plus gros objets, qui 35 ne doivent en aucun cas excéder 1/9 de la surface totale du champ.

Le grossissement est choisi de façon à ce que les deux critères suivants soient vérifiés :



1. la plus grosse des particules n'occupe pas plus de 1/9 de la surface de l'image, et

2. chaque particule occupe une surface d'au moins 5 pixels.

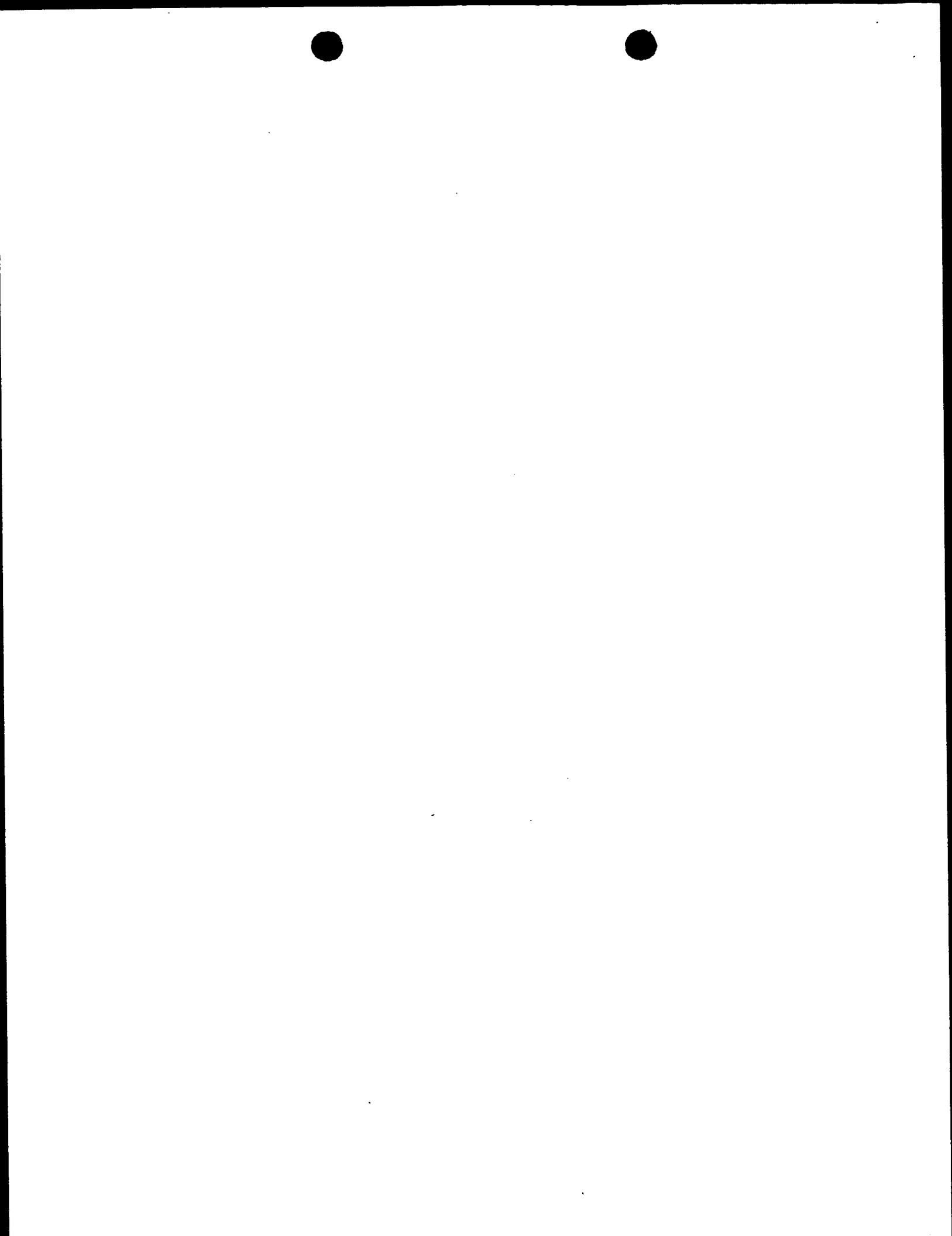
Pour certains échantillons, ces deux critères ne peuvent pas être 5 réunis avec un seul agrandissement. Dans ce cas, deux séries de agrandissements différents sont réalisés.

Les images issues de la microscopie électronique sont digitalisées (pour obtenir une représentation numérique de 512 x 512 pixels codant chacun 256 niveaux de gris) puis binarisées de façon à ce que l'image ne 10 comporte plus que des points ayant la valeur 1 ou 0, par une double opération, tout d'abord de gradient morphologique, suivie d'une transformation en chapeau haut de forme taille 2 (voir à ce sujet Jean SERRA, "Image Analysis and Mathematical Morphology, Vol. 1, Academic Press 1982).

15 L'image binaire est ensuite restaurée manuellement (fermeture des contours, déconnexion d'objets, élimination des artefacts) de façon à faire disparaître les artefacts comme les traces dues à la coupe, les fissures dans le matériau ou les accrolements de nodules.

Lorsque deux agrandissements ont été nécessaires, la série de 20 clichés réalisée au plus faible agrandissement subit une opération d'extraction : les gros nodules sont sélectionnés, et extraits pour se retrouver seuls dans l'image finale. Ces images servent de base à la mesure de leur taille. Le vide laissé par la suppression des nodules non sélectionnés sera ensuite virtuellement comblé en utilisant la 25 granulométrie déterminée par l'analyse de la série réalisée à fort agrandissement (voir procédure de réconciliation des données, ci-dessous).

Les images binaires sont ensuite analysées par un module de mesure. On utilise en général de 15 à 20 images d'un même échantillon pour obtenir une statistique représentative. En comptant simplement le 30 nombre de pixels ayant la valeur 1 dans les images, et en rapportant ce nombre au nombre total de pixels des images, on estime le pourcentage surfacique occupé par les sections de nodules (objets) dans la matrice (fond). On mesure la surface de chacun des objets individuels de l'image, et cette surface permet de calculer le diamètre équivalent. La notion de 35 diamètre équivalent permet de s'affranchir de la forme de l'objet : le D'équivalent est le diamètre d'un disque qui aurait la même surface que l'objet mesuré. Seuls les objets complets sont pris en compte (on élimine



les nodules partiellement visibles, c'est-à-dire coupés par les bords de l'image).

Un histogramme Fréquence  $n_i = f$  (diamètre équivalent  $D_{eq}$ ) est constitué, après une correction statistique des effets de bords dite de 5 MILES & LANTUEJOULS (voir à ce sujet : Michel COSTER & Jean-Louis CHERMANT, "Précis d'Analyse d'Images", Presses du CNRS, 1989).

Les paramètres moyens caractéristiques de la population peuvent être évalués à partir d'une représentation cumulée en nombre :

10                     $i=k$   
 $\sum n_i$   
 $i=1$   
 $F_k = \frac{\sum n_i}{N_T} = f(D_{eq})$

15                     $i=i_{max}$   
 avec  $N_T = \sum n_i$   
 $i=1$

20                     $F_k$  étant la fréquence des nodules dont la taille est inférieure ou égale à  $D_{eqk}$ ,

$N_T$  étant le nombre total de nodules,

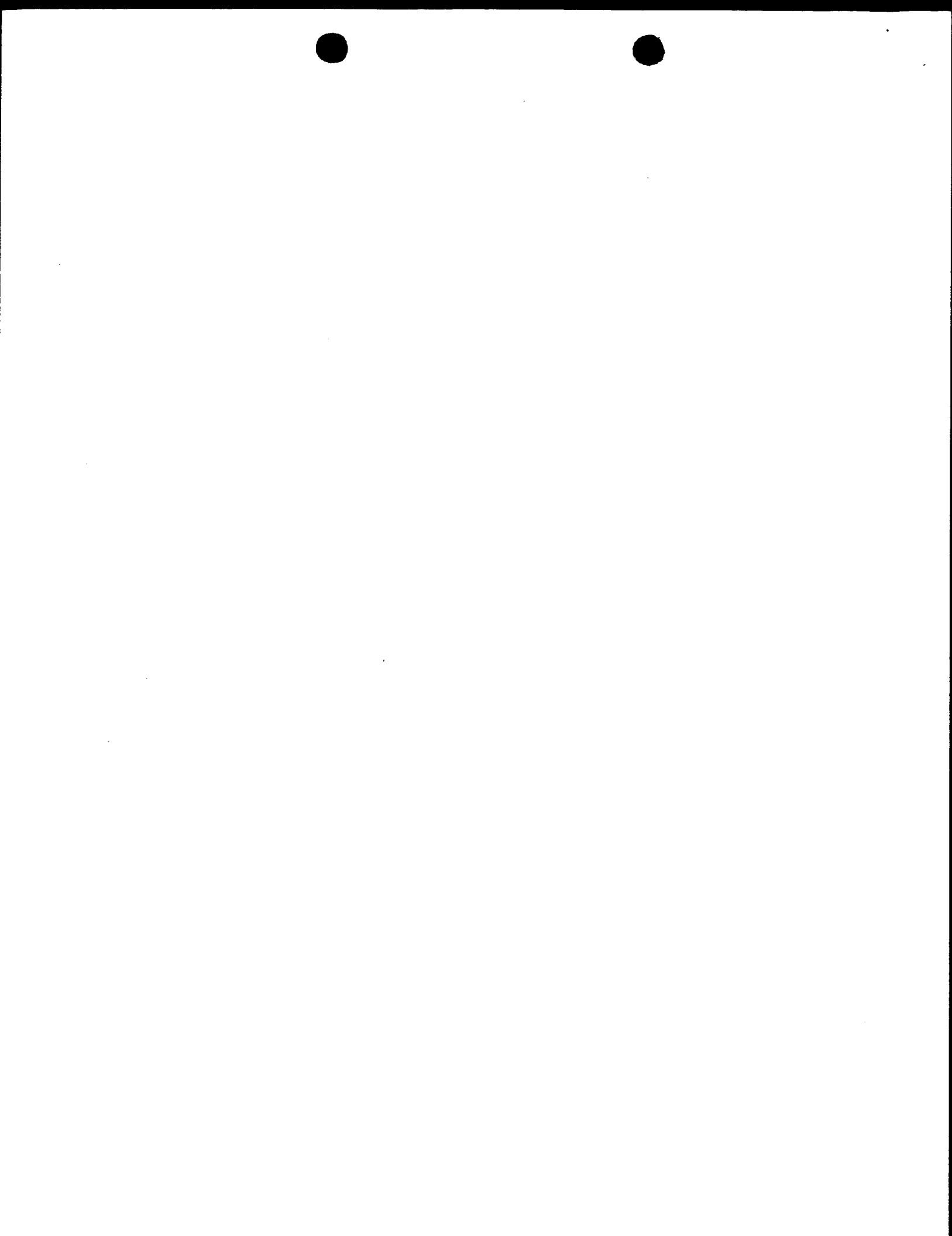
$n_i$  étant le nombre de nodules dans la classe de taille définie par  $D_{eqi}$ ,

25                     $i$  étant l'indice permettant de distinguer les classes de taille,  $i_{max}$  étant le nombre total de classes de l'histogramme (nombre de valeurs différentes de  $D_{eq}$ ).

#### Une représentation cumulée en surface

30                     $i=k$   
 $\sum S_i$   
 $i=1$   
 $FS_k = \frac{\sum S_i}{S_T} = f(D_{eq})$

35                     $i = i_{max}$   
 avec  $S_i = n_i \frac{\pi \cdot (D_{eq})^2}{4}$  et  $S_T = \sum S_i$



FSk étant la fréquence en surface des nodules dont la taille est inférieure ou égale à Deqk,

S<sub>T</sub> étant la surface totale occupée par les nodules pris en compte (non coupés par les bords de l'image),

5 n<sub>i</sub> étant le nombre de nodules dans la classe de taille définie par Deq<sub>i</sub>,

S<sub>i</sub> étant la surface occupée par les nodules appartenant à la classe de taille définie par Deq<sub>i</sub>,

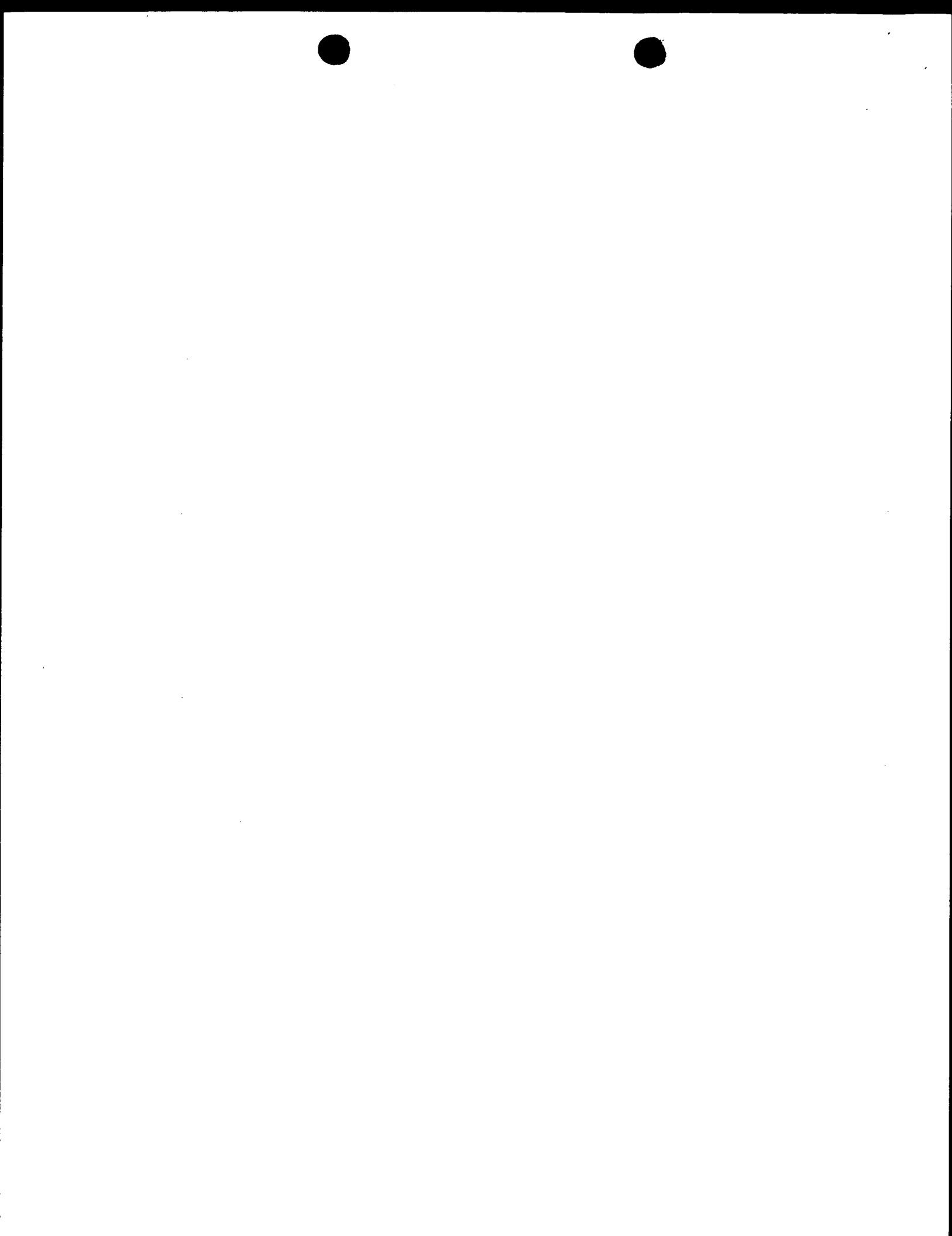
10 est bien adaptée pour faire apparaître une bimodalité de la population. En effet, la distribution des tailles de particule peut être considérée comme étant bimodale si cette représentation cumulée présente un point d'inflexion.

Lorsque deux grossissements doivent être utilisés pour caractériser 15 les populations nodulaires étalées, une procédure de raccordement des deux jeux de données issus de l'analyse séparée de chaque grossissement [liste des diamètres équivalents] est employée (réconciliation des données). Ce raccordement utilise le rapport des surfaces explorées dans les coupes pour normaliser les deux populations : en prenant comme base 20 la surface explorée pour la détermination de la granulométrie des gros nodules (cumul des surfaces des champs explorées à faible grossissement), la granulométrie des petits nodules [fort grossissement] est utilisée pour reconstituer une population homogène. Le coefficient de proportionnalité entre les deux populations est donné par le rapport 25 suivant :

$$Q = \frac{S_1 - S_{\text{nODULES}}}{S_0}$$

30 où S<sub>0</sub> et S<sub>1</sub> sont respectivement les surfaces explorées dans la coupe en fort grossissement et en faible grossissement, et S<sub>nODULES</sub> est la surface occupée par les sections de nodules dans la série de clichés réalisés à faible grossissement. Ce rapport Q est utilisé pour multiplier le nombre 35 d'occurrence des diamètres équivalents déterminés par l'analyse de la série de clichés réalisés à fort grossissement.

Le raccordement des histogrammes ainsi normalisés est effectué en choisissant un seuil de coupure entre les deux jeux de données. Ce seuil



est choisi de manière interactive dans la zone de recouvrement des histogrammes.

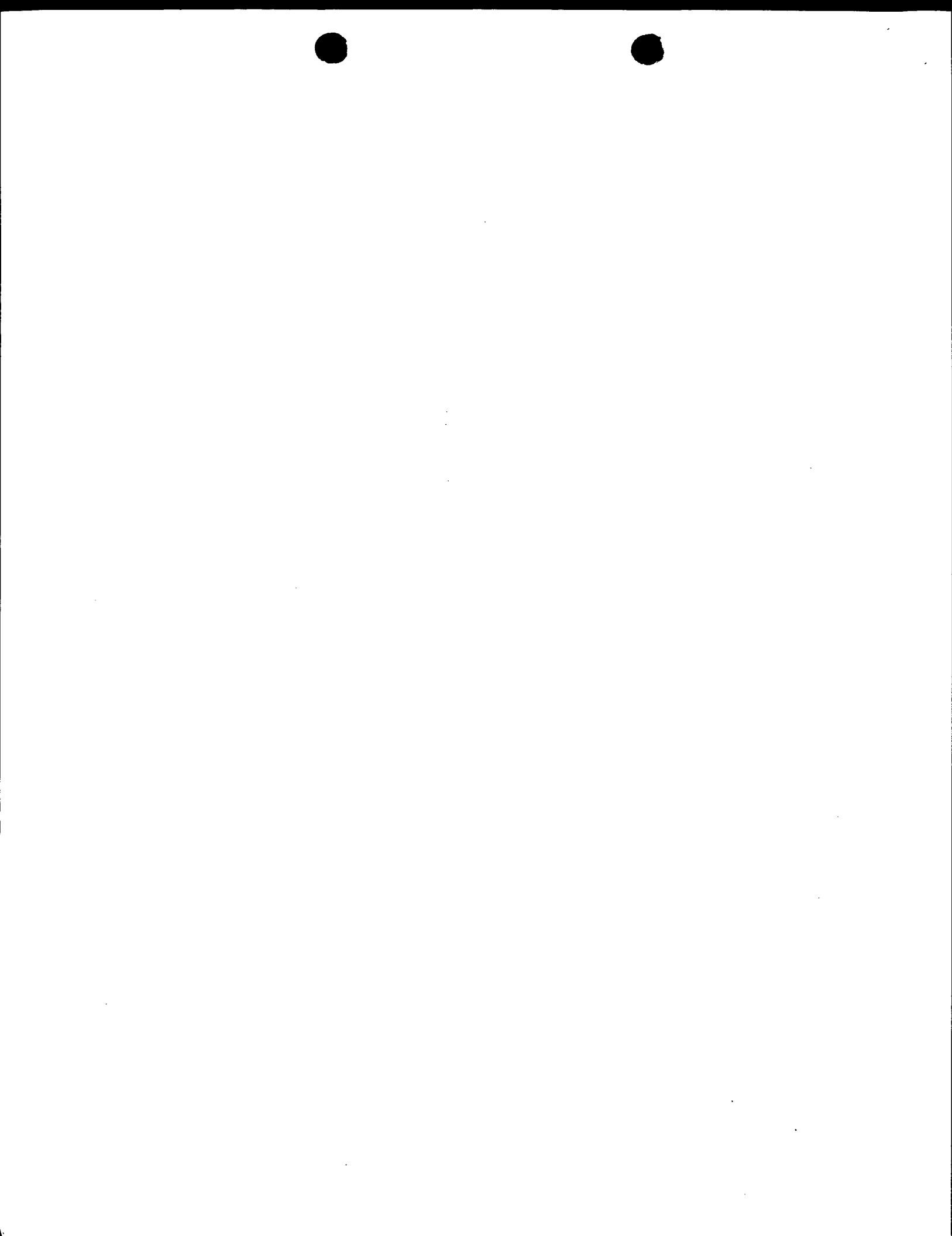
La population résultante est soumise, après normalisation, aux mêmes calculs que précédemment.

5           **EXAMPLE 1 (comparatif)**

Dans un réacteur en acier inoxydable de 16 litres muni d'un système d'agitation et d'une régulation de température, on introduit, à la température ambiante, 9470 g de styrène, 660 g d'éthylbenzène, 220 g d'une huile minérale plastifiante de marque Primol 352 commercialisée par 10 la société ESSO, 11 g d'un antioxydant de marque Irganox 1076 commercialisé par la société CIBA et 640 g d'un homopolybutadiène de marque Buna CB HX 527 SIC commercialisé par la société BAYER, ce caoutchouc présentant une masse molaire moyenne en poids de 245 000 g/mol, un indice de polymolécularité de 2,35, une viscosité Mooney ML 15 (1 + 4) à 100°C de 46 et une viscosité en solution à 5 % en poids dans le styrène à 25°C de 145 mPa.s. On porte l'agitation à 80 tours par minute. Après solubilisation totale du polybutadiène, on introduit 2,9 g de carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle (soit  $1,235 \cdot 10^{-2}$  moles) dilué à 75 % en poids dans un hydrocarbure, commercialisé par la société 20 LUPEROX sous la marque Luperox TBIC-M75. La solution est portée à 130°C en 30 minutes. Cette température est maintenue pendant 1h30 puis est portée à 145°C. L'avancement de la polymérisation est suivie grâce à des prélèvements réguliers effectués au cours de l'étape de polymérisation et par détermination du taux de solide sur lesdits 25 prélèvements.

Par taux de solide, on entend le pourcentage en poids de solide obtenu après évaporation sous un vide de 25 millibars pendant environ 20 minutes à 200°C des échantillons prélevés par rapport au poids initial de l'échantillon prélevé. Après inversion de phase, l'agitation est diminuée de 30 80 à 40 tours/min. Après environ 60 % de taux de solide, le contenu du réacteur est transféré dans un surchauffeur à 230°C afin de réticuler l'élastomère (temps de passage : 10 minutes environ) puis dans un dévolatiliseur à 230°C sous un vide de l'ordre de 50 mbar afin d'éliminer l'éthylbenzène et le styrène résiduel. Les propriétés de la composition 35 ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 1 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

**EXAMPLE 2**



On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on ajoute 1,6 g (soit  $0,93 \cdot 10^{-2}$  mole) du radical libre stable 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl pipéridinyloxy (que l'on peut appeler OH-TEMPO) juste avant le chauffage et sauf que la température de polymérisation est fixée à 120°C.

5 Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 2 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

### EXEMPLE 3

10 On procède comme pour l'exemple 2 sauf que l'on ajoute juste avant le chauffage 4,9 g de Luperox TBIC-M75 (soit  $2,085 \cdot 10^{-2}$  mole) à la place des 2,9 g. Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 3 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction 15 de leur diamètre équivalent.

### EXEMPLE 4

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on ajoute avant le chauffage 8,75 g de Luperox TBIC-M75 (soit  $3,705 \cdot 10^{-2}$  mole) à la place des 2,9 g, et 4,25 g (soit  $2,47 \cdot 10^{-2}$  mole) d'OH-TEMPO. De plus, la 20 température de polymérisation est fixée à 120°C. Les propriétés de la compositions ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 4 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

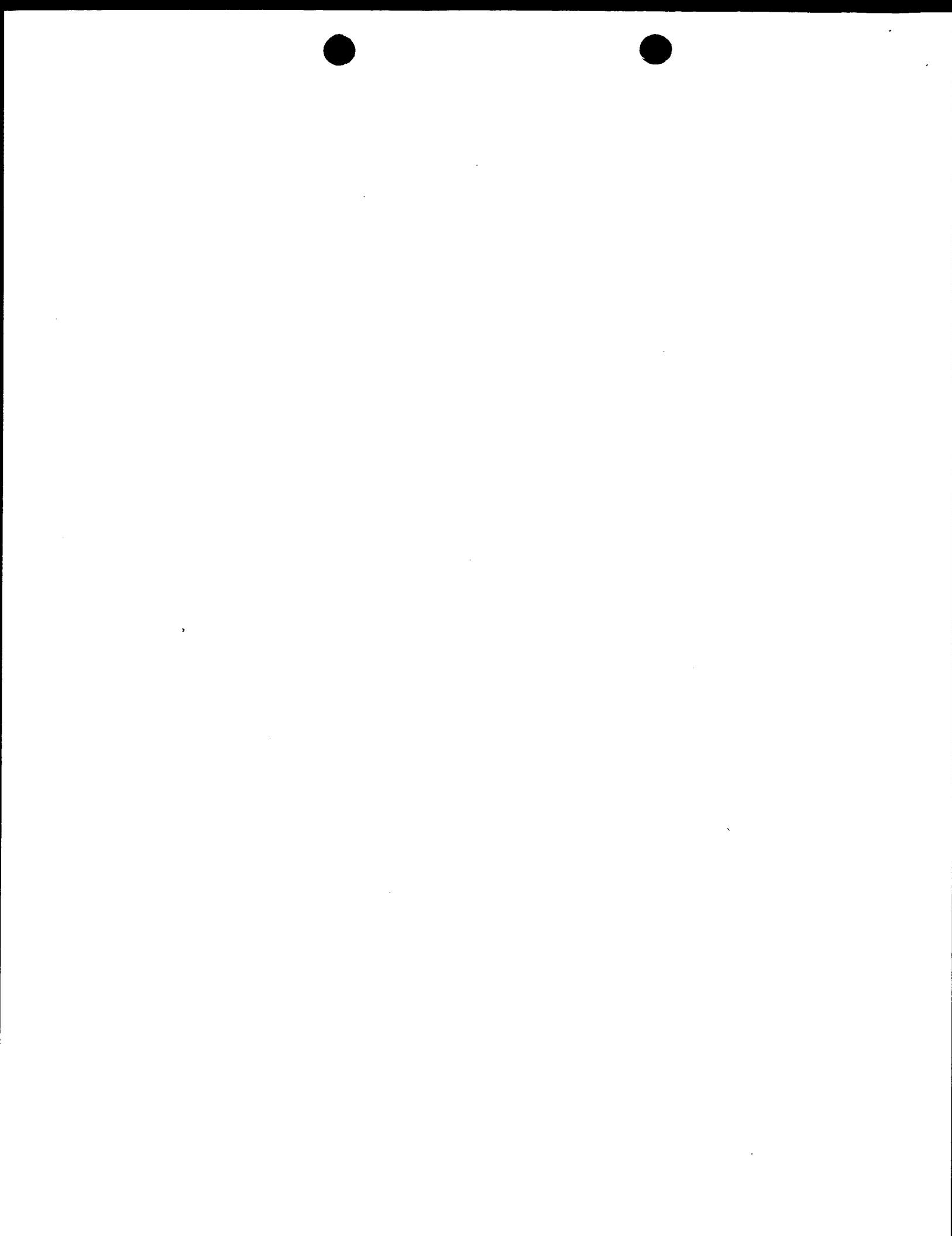
### EXEMPLE 5

25 On procède comme pour l'exemple 1 mais en fixant la température de polymérisation à 120°C et en partant d'une dissolution initiale dont les ingrédients sont dans les quantités suivantes :

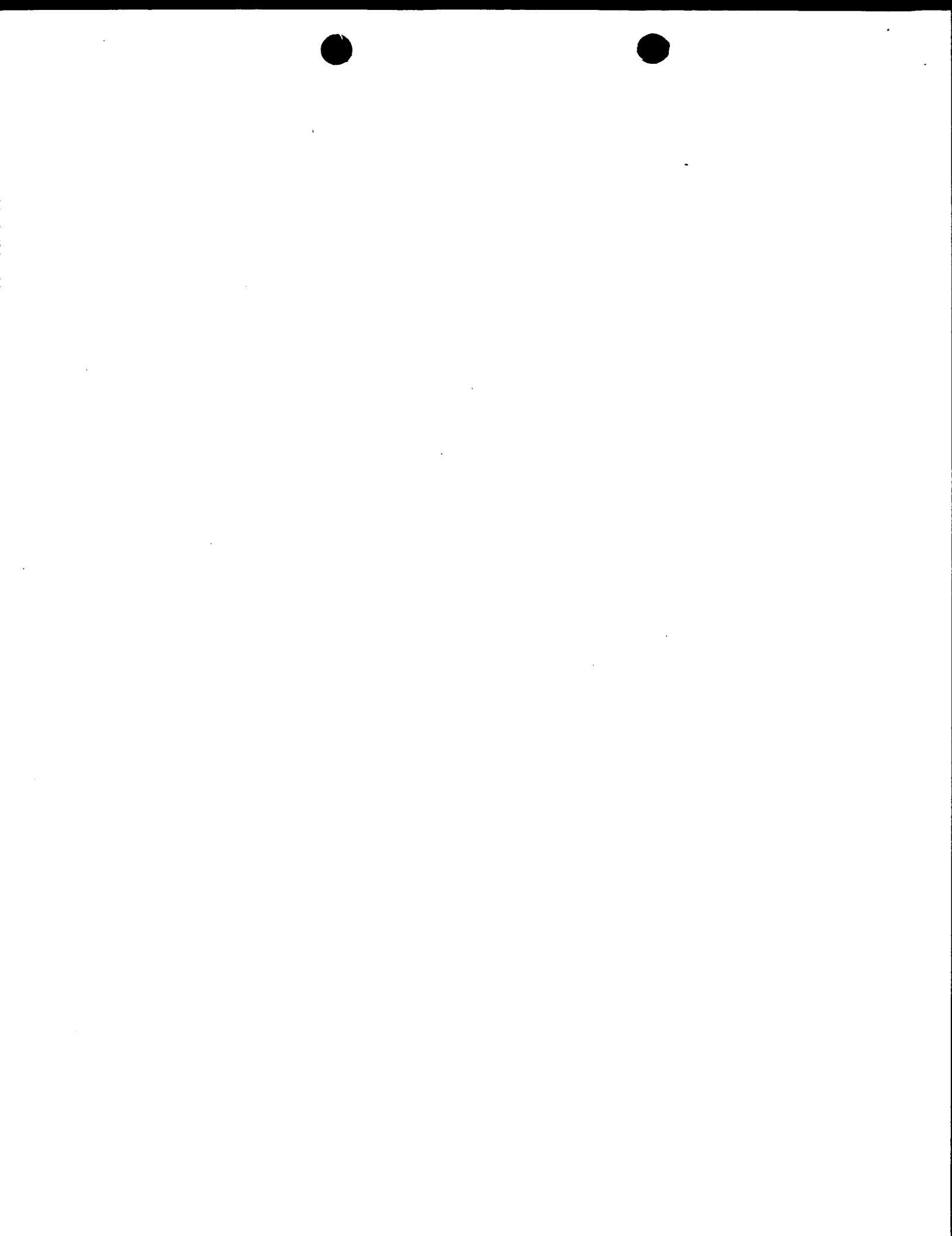
- styrène : 9540 g,
- huile minérale Primol 352 : 220 g,
- 30 - antioxydant Irganox 1076 : 11 g,
- polybutadiène de marque Buna CB HX 565 présentant une masse moléculaire moyenne en poids de 172 500, une polydispersité de 1,6, une viscosité Mooney ML (1+4) à 100°C de 56, et une viscosité en solution à 5 % en poids dans le styrène, à 25°C, de 44 mPa.s : 570 g,
- 35 - éthylbenzène : 660 g.

Juste avant le chauffage on ajoute à la dissolution :

- Luperox TBIC-M75 : 8,1 g, soit  $3,45 \cdot 10^{-2}$  moles,
- OH-TEMPO : 2,6 g soit  $1,51 \cdot 10^{-2}$  mole.

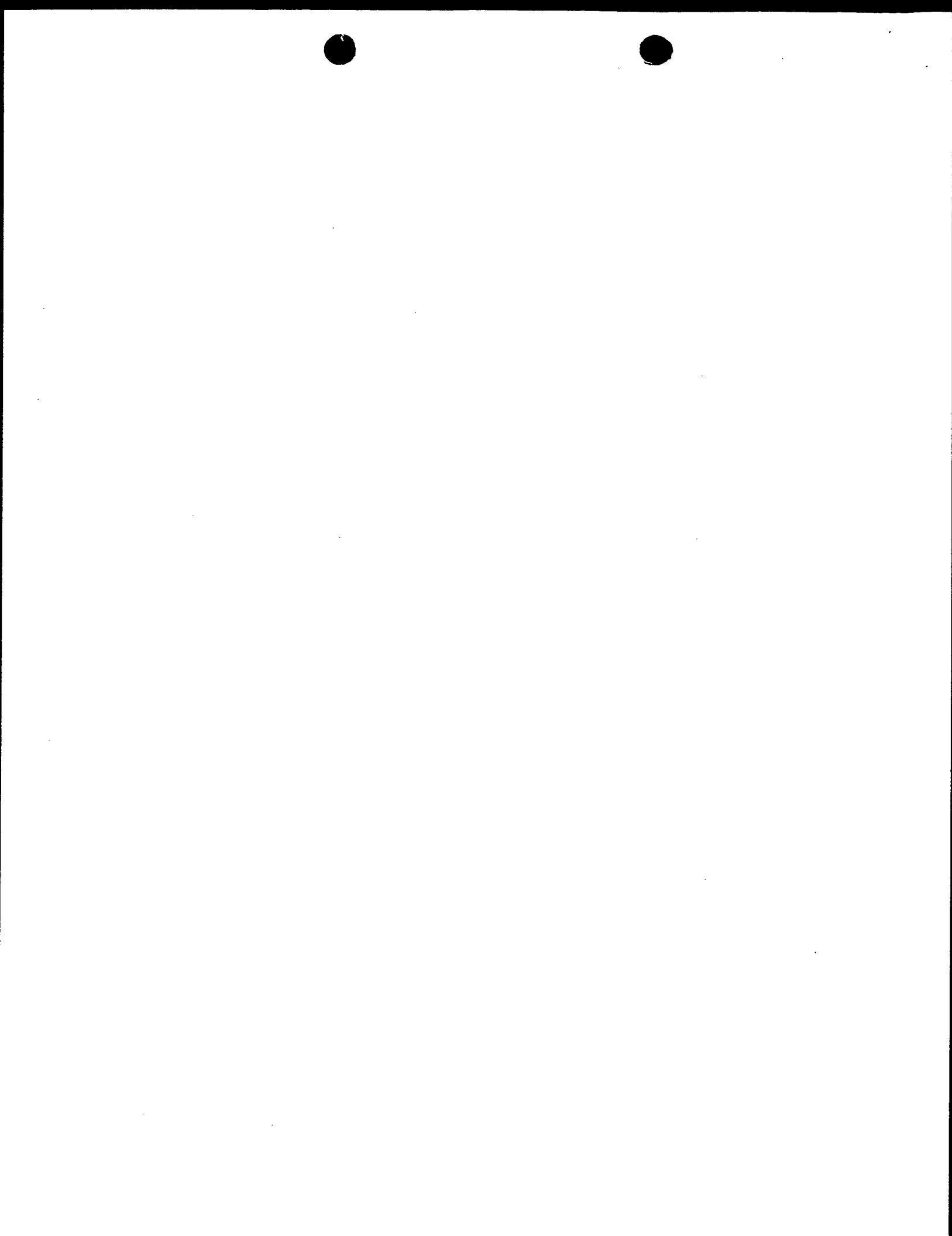


Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 5 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.



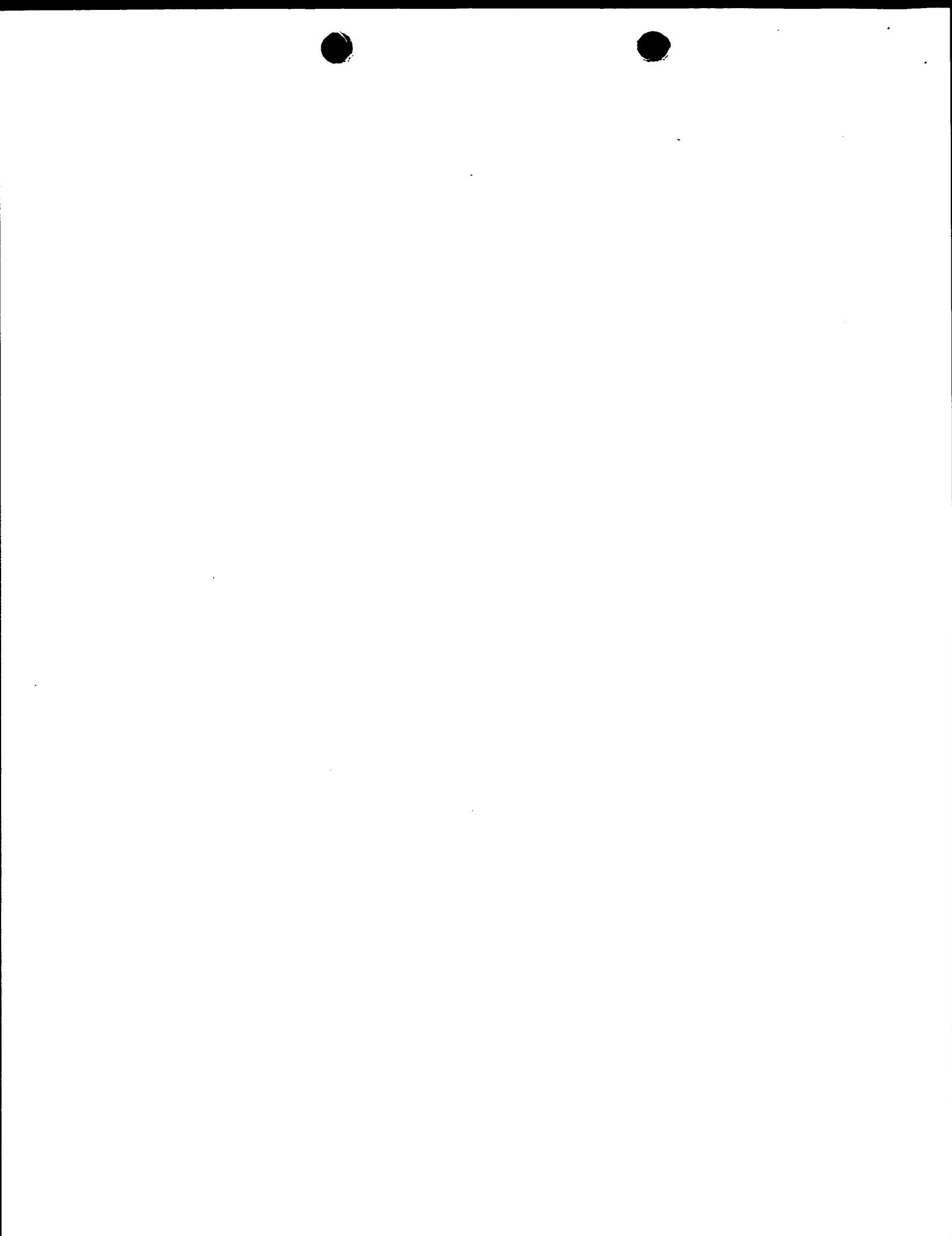
	EXEMPLE N°				
UNITE	1 (comparatif)	2	3	4	5
QUANTITE D'AMORCEUR (AMO) <u>moles</u>	1,235.10 <sup>-2</sup>	1,235.10 <sup>-2</sup>	2,085.10 <sup>-2</sup>	3,705.10 <sup>-2</sup>	3,45.10 <sup>-2</sup>
QUANTITE DE RADICAL LIBRE STABLE (SFR) <u>moles</u>	0	0,93.10 <sup>-2</sup>	0,93.10 <sup>-2</sup>	2,47.10 <sup>-2</sup>	1,51.10 <sup>-2</sup>
(SFR) x FSFR <u>(AMO) x FAMO</u>	0	0,38	0,22	0,33	0,22
VISCOSITE DU POLYBUTADIENE A 5 % DANS LE STYRENE A 25°C	mPa.s 145	145	145	145	44
QUANTITE DE POLYBUTADIENE (CA) <u>(SFR) x FSFR</u> <u>(CA)</u>	moles 0,61.10 <sup>-2</sup> 0 %	0,61.10 <sup>-2</sup> 1,5 8,5 g/10 min kJ/m <sup>2</sup>	0,61.10 <sup>-2</sup> 1,5 8,5 2,6 14,1	0,61.10 <sup>-2</sup> 1,5 8,5 3,6 15,4	0,61.10 <sup>-2</sup> 4 8,6 10,3 13
TAUX DE POLYBUTADIENE en poids	% 8,5	8,5	8,5	8,6	8,4
INDICE DE FLUIDITE MI <sub>5</sub> RESISTANCE AUX CHOCs IZOD TEMPERATURE Vicat 1 KG BRILLANCE TRANSPARENCE (HAZE)	°C UB % 80	°C 29 21	°C 95,0 94,7 40	°C 95 65	°C 94,7 82 75 30

TABLEAU 1



	EXEMPLE N°				
	1 (comparatif)	2	3	4	5
DISTRIBUTION NODULAIRE	monomodale	bimodale	bimodale	bimodale	monomodale
PARTICULES PRESENTANT UN DIAMETRE EQUIVALENT ENTRE 0,1 ET 1 $\mu\text{M}$	% en surface	49	22	47	50
PARTICULES PRESENTANT UN DIAMETRE EQUIVALENT ENTRE 1 ET 1,6 $\mu\text{M}$	morphologie	capsule + salami	capsule + salami	capsule + oignon + labryinthe	capsule + oignon + labryinthe
PARTICULES PRESENTANT UN DIAMETRE EQUIVALENT SUPERIEUR A 1,6 $\mu\text{M}$	% en surface	28	9	16	8

TABLEAU 2



**REVENDICATIONS**

1. Procédé de préparation d'une composition comprenant une  
 5 matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc, comprenant une étape de polymérisation d'un monomère vinylaromatique en présence d'un caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que

- si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le  
 10 milieu de polymérisation,
- si FSFR représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-à-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,
- si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de  
 15 polymérisation dans le milieu de polymérisation,
- si FAMO représente la fonctionnalité de l'amorceur, c'est-à-dire le nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque molécule d'amorceur est capable de générer, on a la relation :

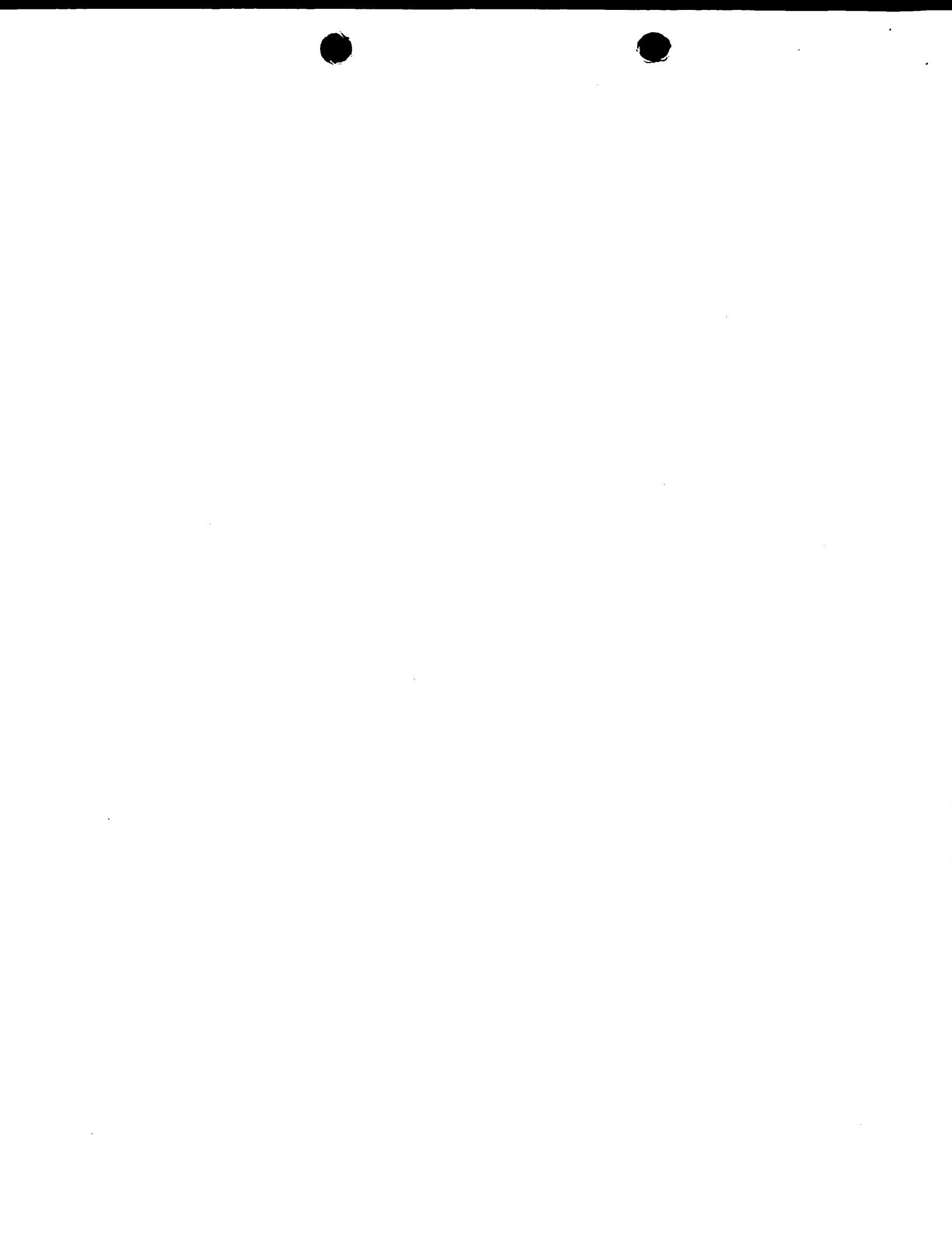
$$20 \quad \frac{FSFR \times (SFR)}{0,05 < \frac{FAMO \times (AMO)}{< 1.}}$$

2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que

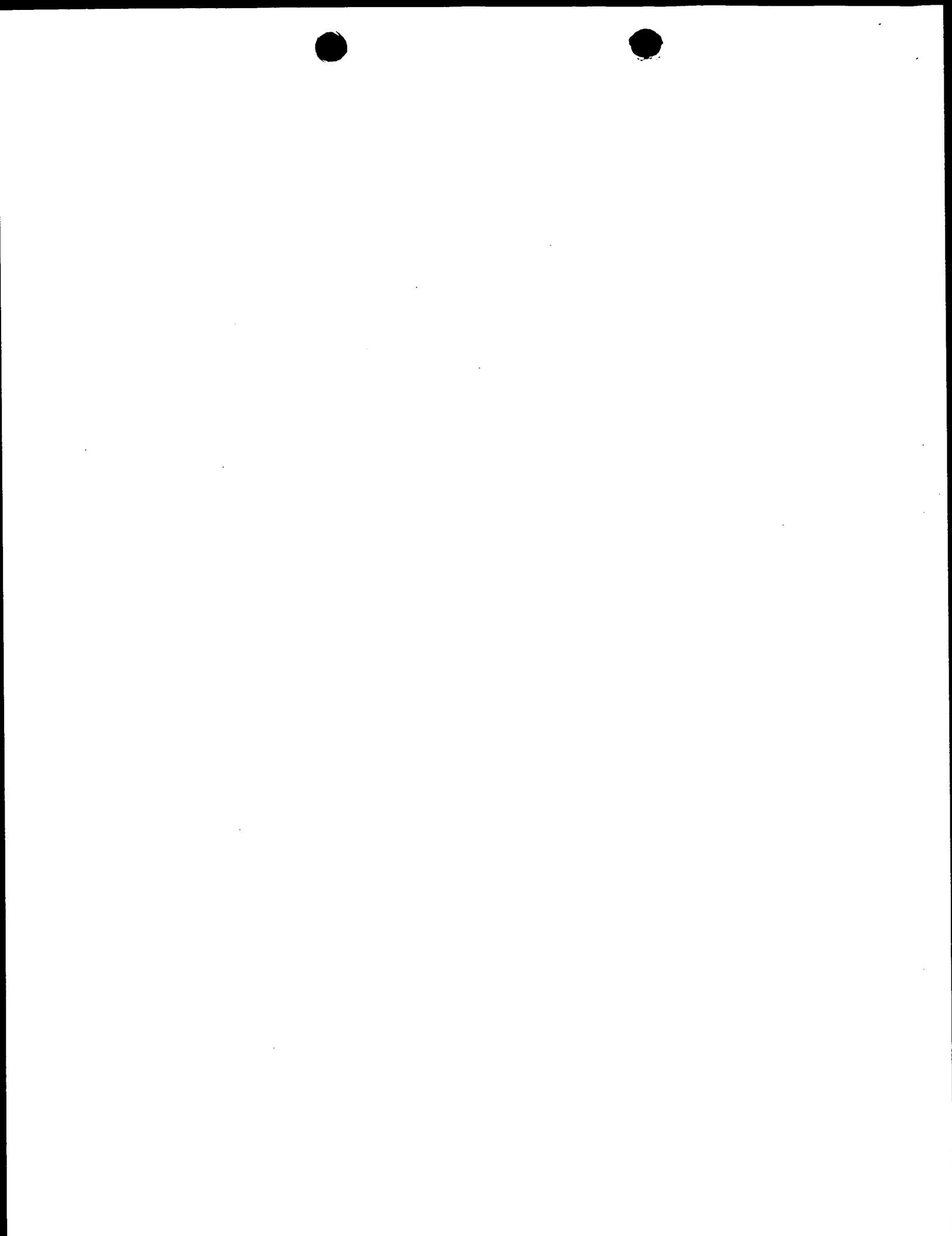
$$25 \quad \frac{FSFR \times (SFR)}{0,05 < \frac{FAMO \times (AMO)}{< 0,5.}}$$

30 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que, si (CA) représente le nombre de moles de caoutchouc,

$$\frac{(SFR) \times FSFR}{0,1 < \frac{(CA)}{< 10.}}$$

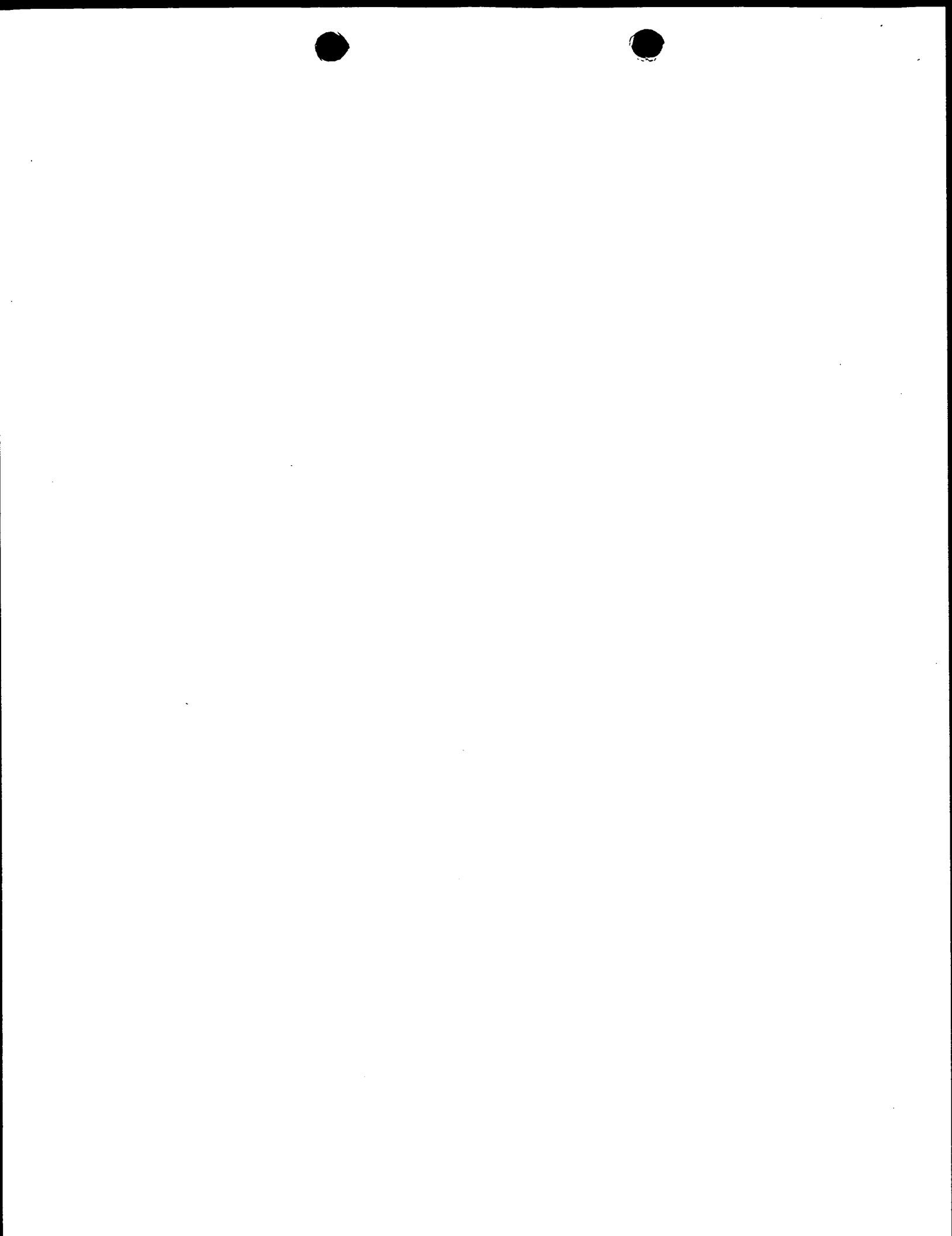


4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x F<sub>AMO</sub> sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique va de 1.10<sup>-5</sup> à 1.10<sup>-2</sup>.
5. 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x F<sub>AMO</sub> sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à 2 . 10<sup>-4</sup>.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x F<sub>AMO</sub> sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à 4 . 10<sup>-4</sup>.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x F<sub>AMO</sub> sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à 6 . 10<sup>-4</sup>.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le milieu de polymérisation lors de l'étape du procédé comprend, pour 100 parties en poids de monomère vinylaromatique, 2 à 35 parties en poids de caoutchouc et 0 à 50 parties en poids de solvant.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 250 000, et en ce que la matrice en polymère vinylaromatique présente une masse moléculaire moyenne ne poids allant de 90 000 à 250 000.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les nodules de caoutchouc présentent à la fois partiellement une morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement une morphologie oignon et/ou capsule.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes - 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 µm,



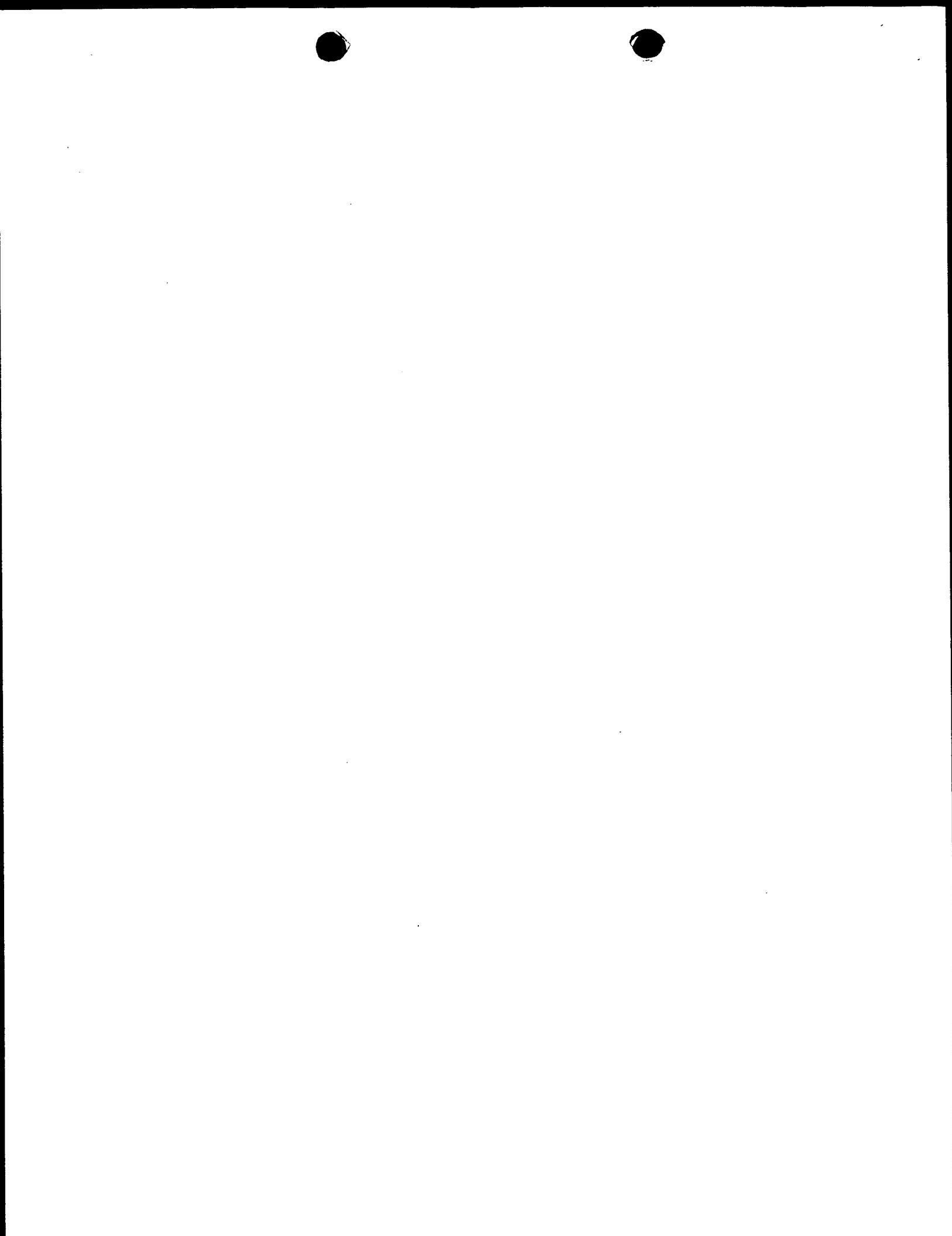
- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ ,
- 5 - 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ .

12. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que,
  - dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
  - dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
  - dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.
- 15 13. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que,
  - dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
  - dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
  - dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.
- 25 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
- 30 15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 60 à 300 mPa.s.
16. Procédé selon l'une des revendications 10 à 15 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 175 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 70 000 à 250 000.
- 35 17. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant



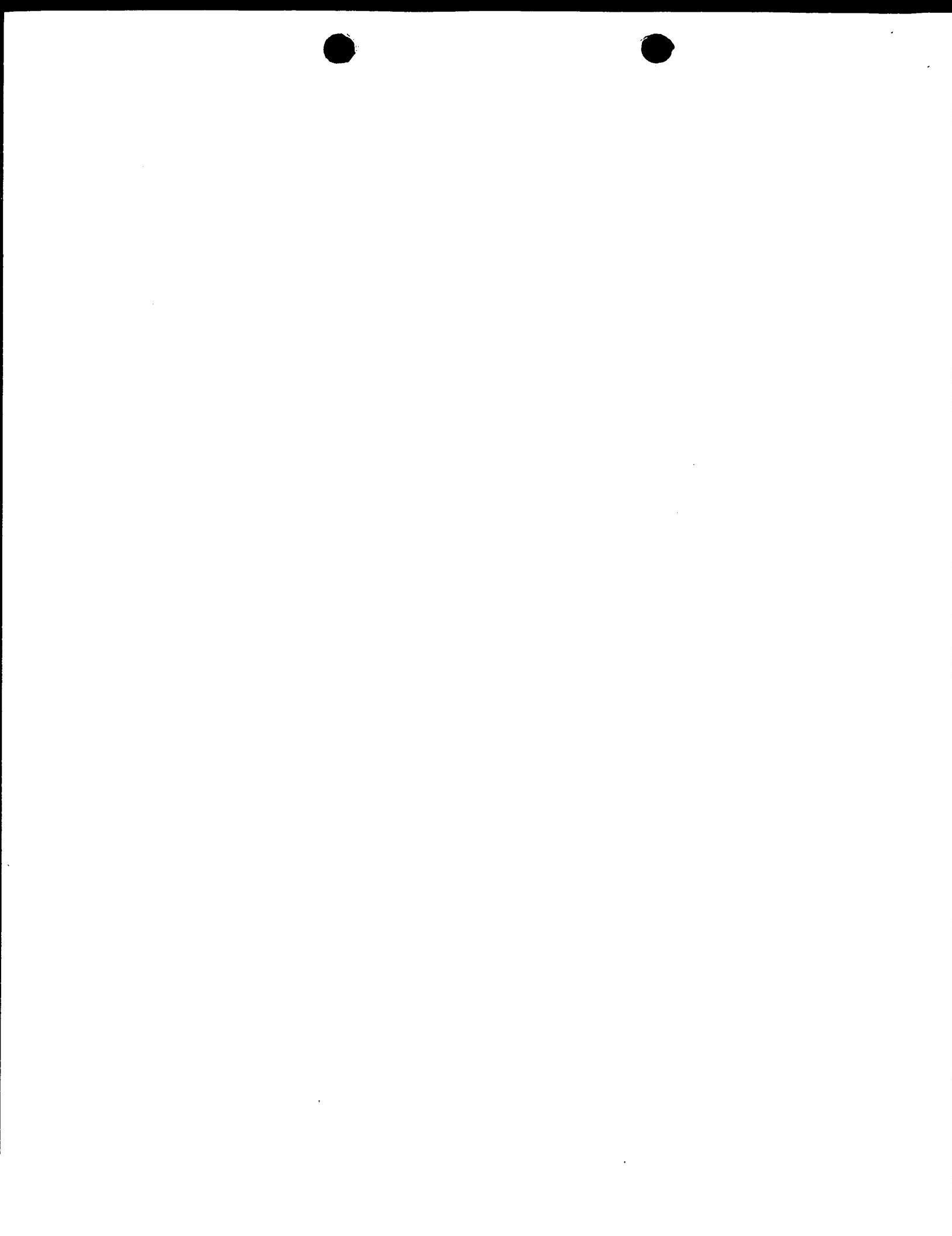
de 200 000 à 300 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 90 000 à 200 000.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 µm.  
5
19. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 15 à 60 mPa.s.  
10
20. Procédé selon la revendication 18 ou 19 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 200 000.  
15
21. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 150 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 70 000 à 150 000.  
20
22. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc est un homopolybutadiène.  
25
23. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le radical libre stable n'est pas introduit dans le milieu de polymérisation sous une forme liée au caoutchouc.  
30
24. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'amorceur est choisi parmi les peroxydes de diacyle, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals.  
35
25. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'amorceur génère au moins un radical tertiobutyloxy.  
35
26. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'amorceur est l'un des suivants :

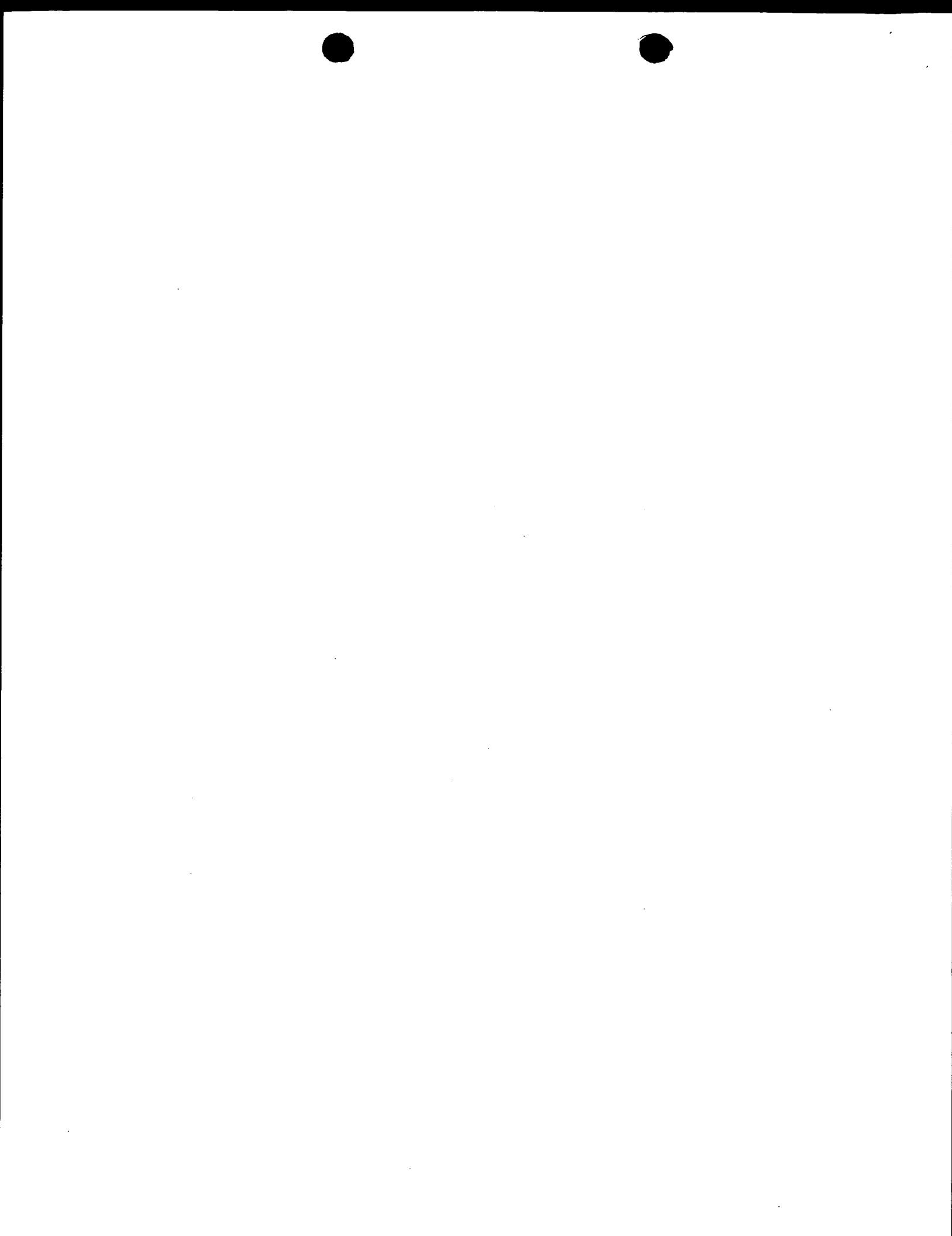


- carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
- bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,
- bis(tert-butylperoxy)1-1,1triméthyl-3,3,5 cyclohexane.

- 5 27. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 80 à 140°C.
- 10 28. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 90 à 130°C.
- 15 29. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement avant inversion de phase à une température T telle que  $T_{1/2} - 20^\circ\text{C} < T < T_{1/2} + 20^\circ\text{C}$  dans laquelle  $T_{1/2}$  représente la température pour laquelle 50 % de l'amorceur s'est décomposé en une heure.
- 20 30. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape est réalisée au moins partiellement à une température T telle que  $T_{1/2} - 10^\circ\text{C} < T < T_{1/2} + 10^\circ\text{C}$ .
- 25 31. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un amorceur de polymérisation est ajouté au milieu de polymérisation après inversion de phase.
- 30 32. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère vinylaromatique est le styrène.
33. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la polymérisation est menée en continu, de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur piston.
34. Composition susceptible d'être obtenue par le procédé de l'une des revendications précédentes.



35. Composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes
- 5 - 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ,
- 10 - 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ ,
- 15 - 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ .
36. Composition selon la revendication précédente caractérisé en ce que,
- 15 - dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
- dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
- 20 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.
37. Composition selon la revendication 35 caractérisé en ce que,
- 25 - dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
- dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
- 30 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.
38. Composition selon l'une des revendications 34 à 37 caractérisé en ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
39. Composition selon l'une des revendications 34 à 38 caractérisée en ce que l'indice de fluidité à 210°C sous 5 kg est supérieur à 15, la température vicat 1 kg est supérieure à 94 et la résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé est supérieure à 8.



40. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que la température vicat 1 kg est supérieure à 94,5 et la résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé est supérieure à 9.
- 5 41. Coffret de téléviseur ou de magnétoscope ou d'ordinateur ou d'imprimante ou de télécopieur réalisé par injection d'une composition de l'une des revendications 35 à 40.
- 10 42. Composition selon la revendication 34 caractérisée en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ .
- 15 43. Composition selon l'une des revendications 35 à 40, et 42 caractérisée en ce qu'elle comprend un radical libre stable se trouvant sous forme libre ou sous forme liée par une liaison covalente à une chaîne de polymère.



1/5

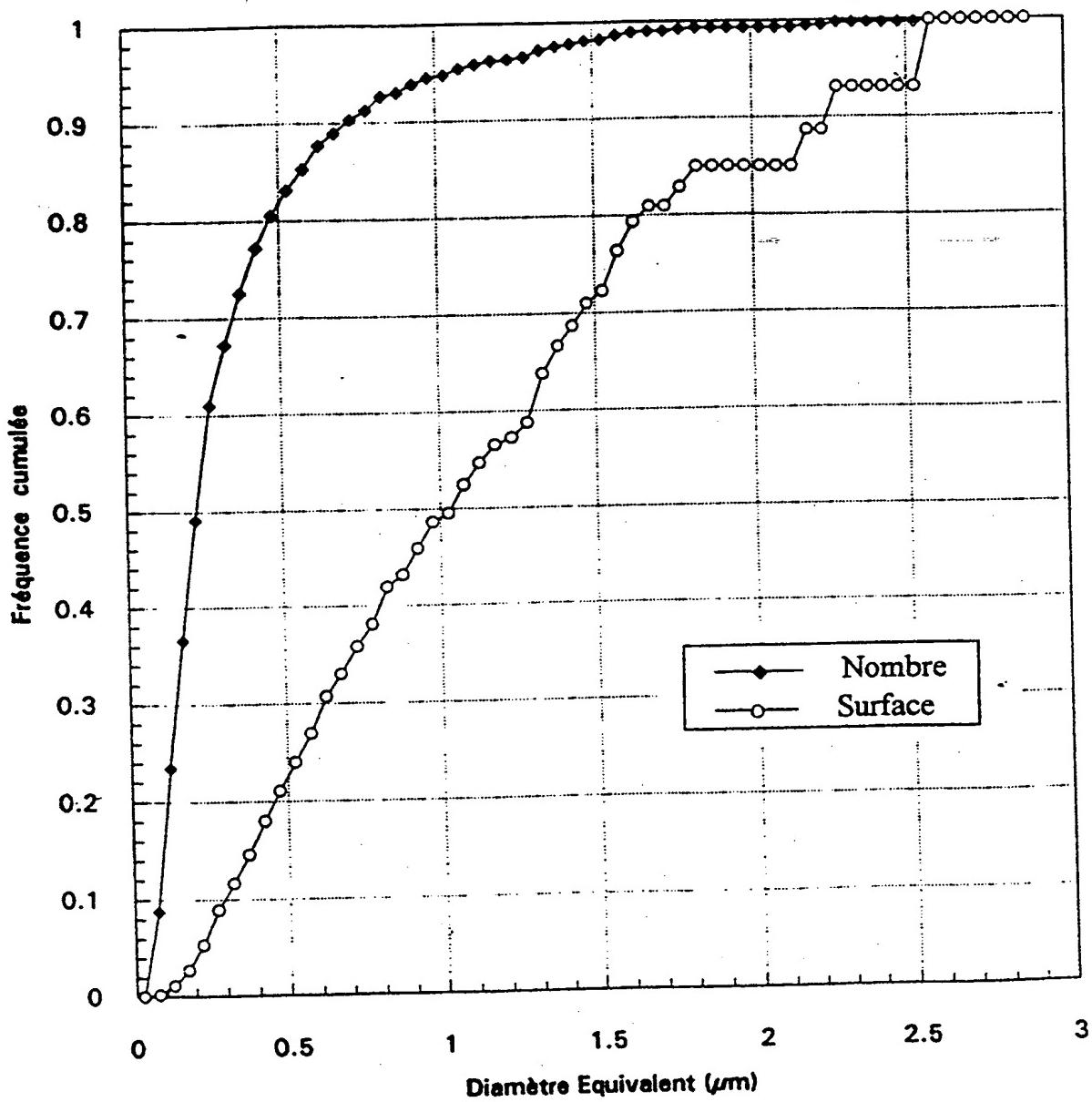
**Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 1**

Fig 1

528 Rec'd PCT/PTO 01 DEC 2000

2/5

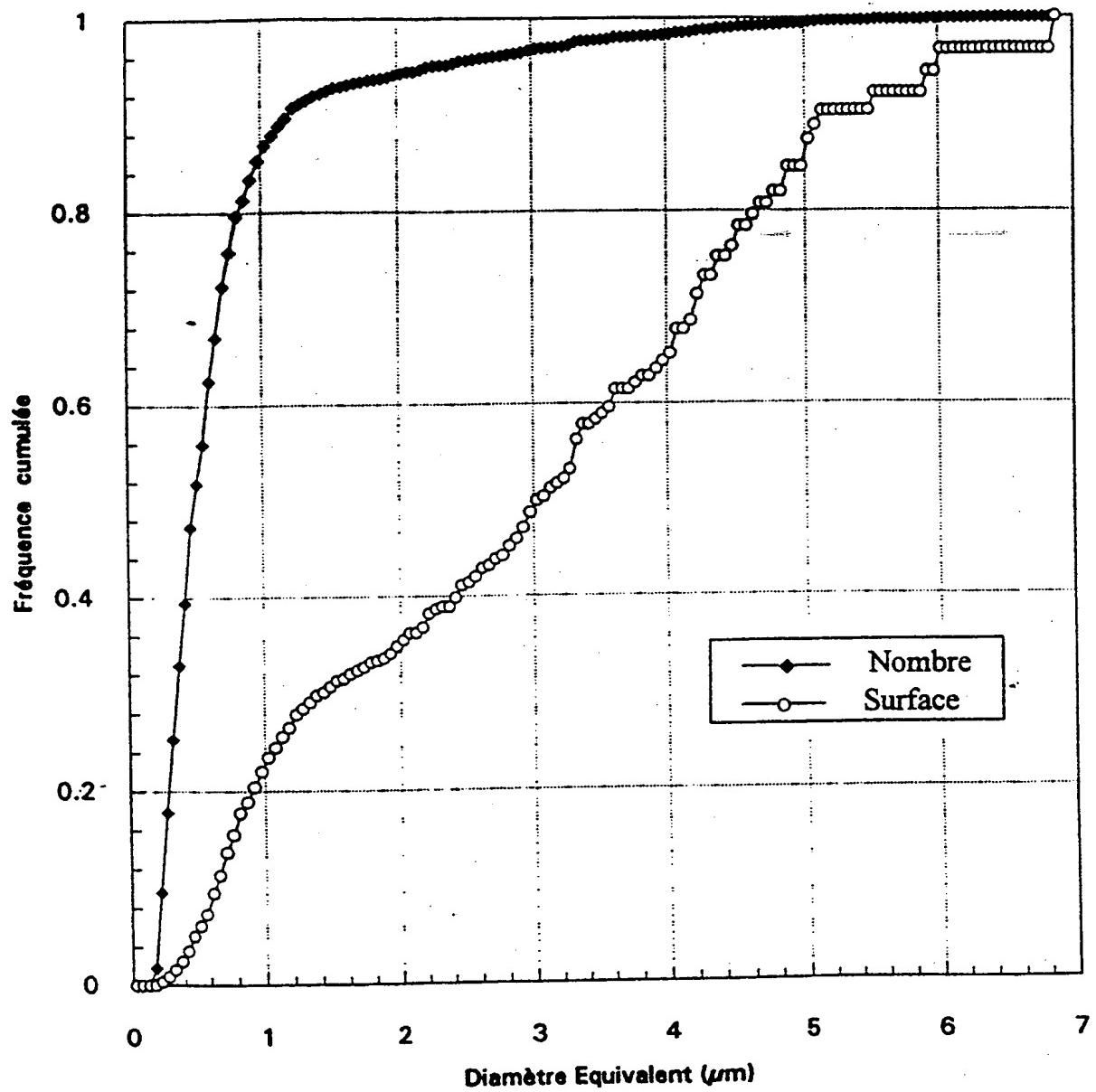
**Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 2**

Fig 2

528 Rec'd PCT/PTO 01 DEC 2000

3/5

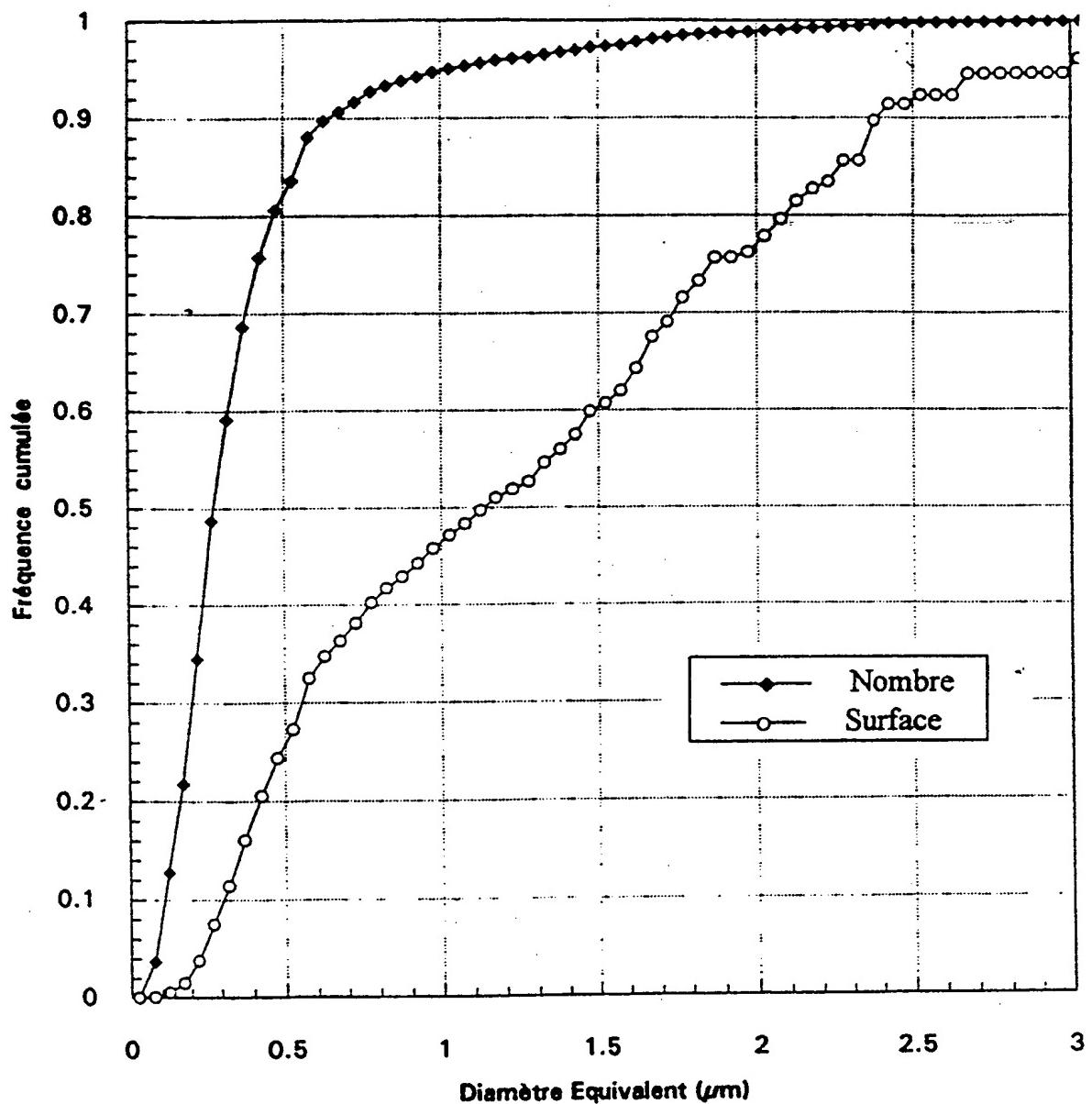
**Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 3**

Fig 3

528 Rec'd PCT/PTO 01 DEC 2000

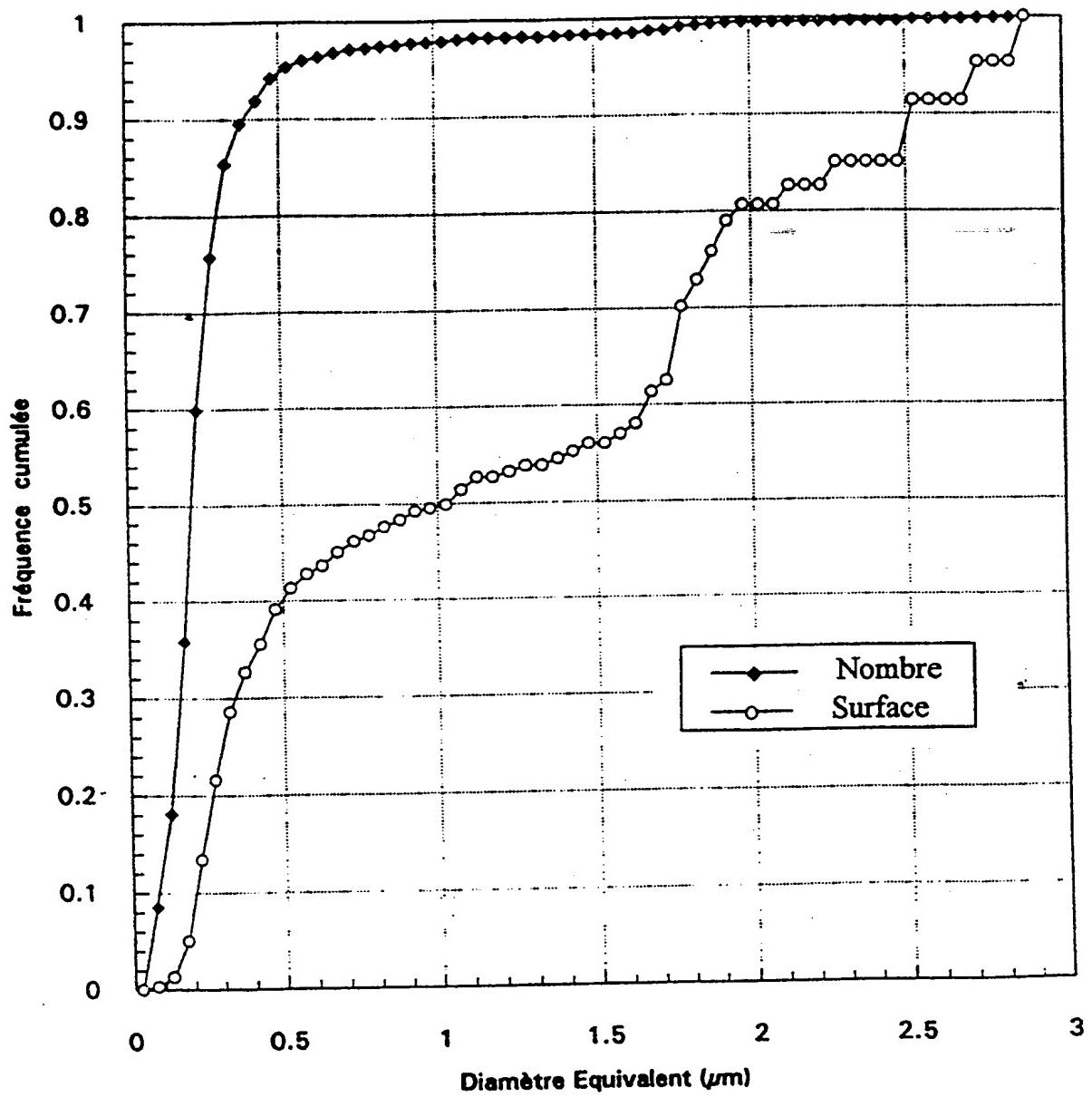
**Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 4**

Fig 4

528 Rec'd PCT/PTO 01 DEC 2000

5/5

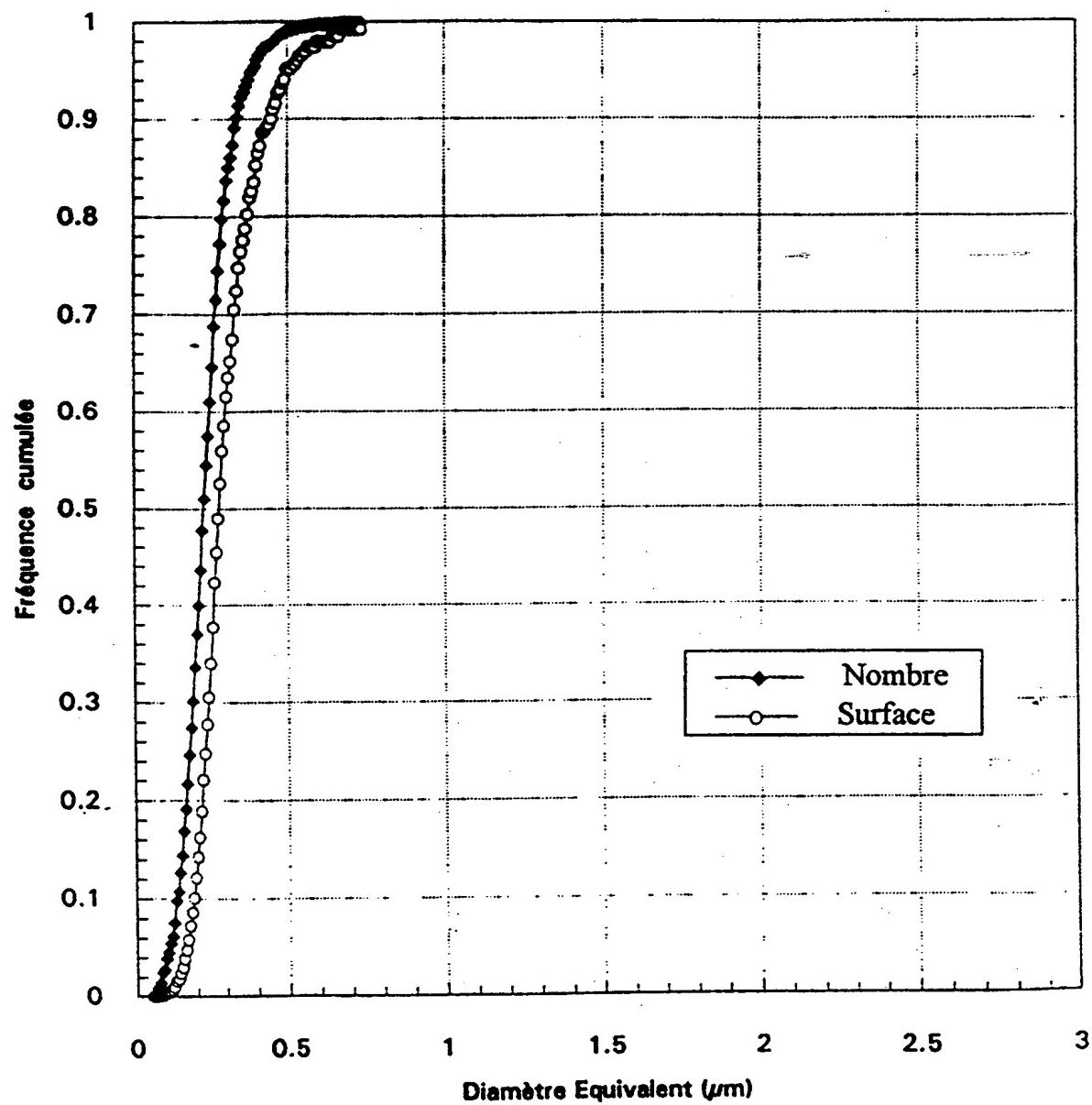
**Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 5**

Fig 5

528 Rec'd PCT/PTO 01 DEC 2000

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No  
PCT/FR 99/01272

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08F279/02 C08L51/04 C08F291/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 March 1999 (1999-03-24) the whole document ----	1-40, 42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 August 1996 (1996-08-14) cited in the application page 2, line 23 - page 5, line 3; claims 1-13; examples 1-7 ----	1-40, 42, 43
X	WO 97 26944 A (MIJA IND INC ; MCSHEFFREY BRENDAN T (US)) 31 July 1997 (1997-07-31) * page 8, line 28 - page 9, line 11 ; page 7, lines 20-31 * page 2, line 20 - page 7, line 2 ----	1-40, 42, 43

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

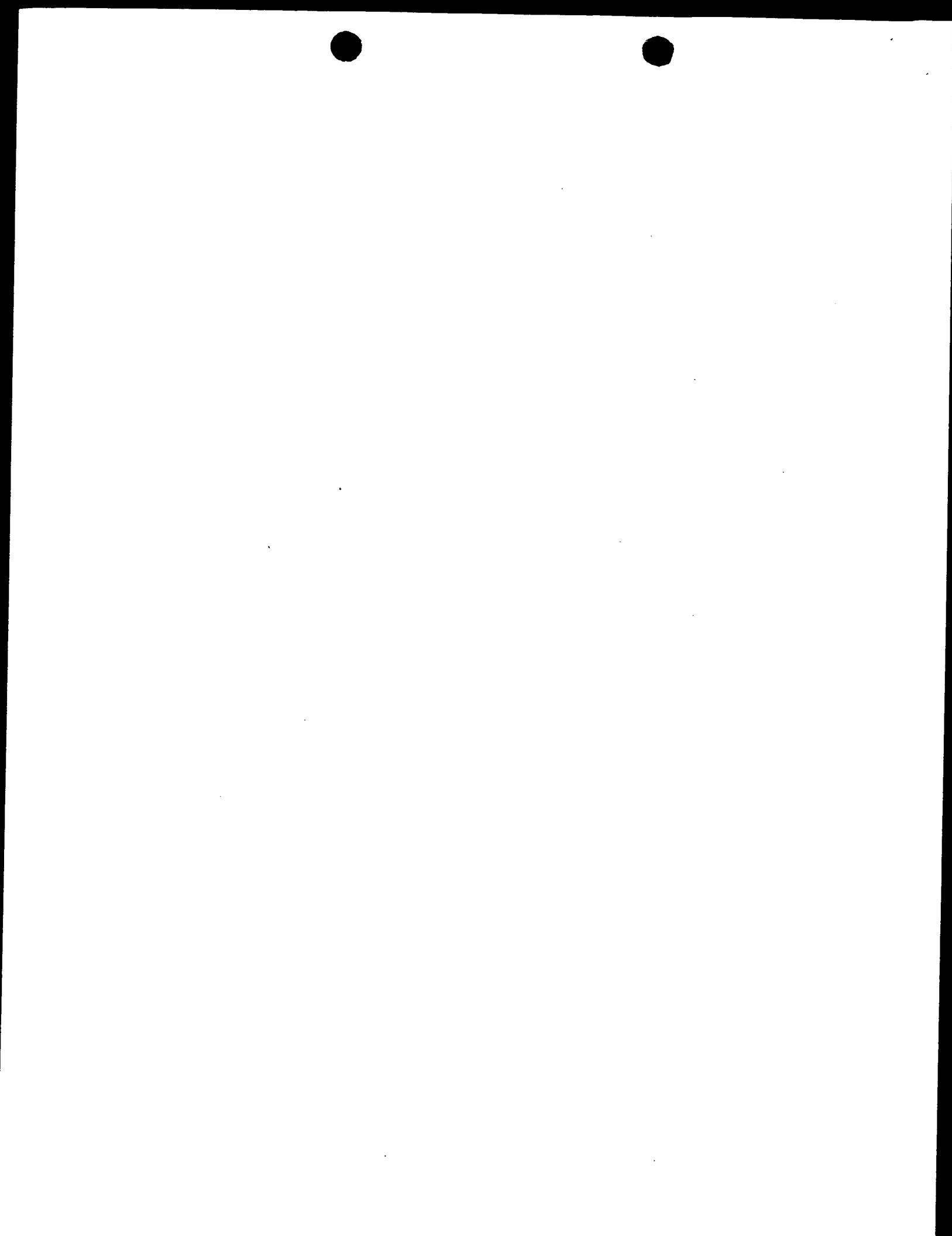
15 July 1999

27/07/1999

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/FR 99/01272

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 May 1996 (1996-05-23) *examples ; page 7, lines 12-13 ; page 8, lines 1-2 * page 4, line 10-27 ---	1-40,42, 43
X	WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE ;PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 December 1997 (1997-12-11) examples 5,10 ---	1-40,42, 43
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 October 1991 (1991-10-02) claims 1,2; examples 1-5 -----	1-40,42, 43



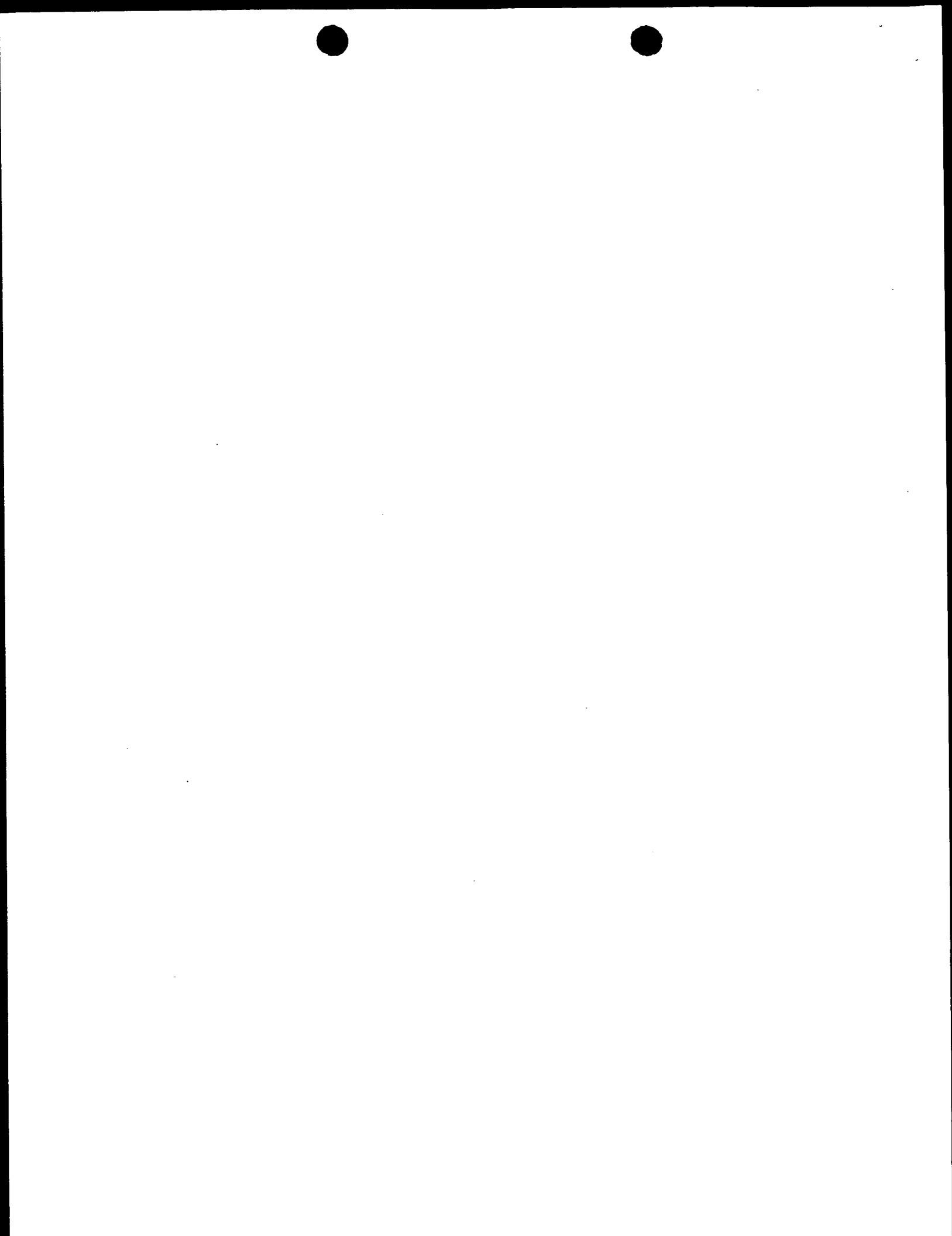
**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01272

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0903354	A 24-03-1999	FR FR CN NO	2768738 A 2768739 A 1214351 A 984271 A	26-03-1999 26-03-1999 21-04-1999 22-03-1999
EP 0726280	A 14-08-1996	FR AT AU CA CA CA CN CN CN DE EP EP EP FI FI FI FR WO JP JP JP NO NO NO SG	2730241 A 179186 T 4722096 A 2168820 A 2168821 A 2185164 A 1134946 A 1134945 A 1145625 A 69602138 D 0726289 A 0760824 A 0832902 A 960545 A 960546 A 963982 A 2730240 A 9624620 A 8239434 A 8239510 A 9511786 T 960478 A 960479 A 964215 A 50421 A	09-08-1996 15-05-1999 27-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 15-08-1996 06-11-1996 06-11-1996 19-03-1997 27-05-1999 14-08-1996 12-03-1997 01-04-1998 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 09-08-1996 15-08-1996 17-09-1996 17-09-1996 25-11-1997 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 20-07-1998
WO 9726944	A 31-07-1997	US AU US	5775430 A 1582697 A 5848651 A	07-07-1998 20-08-1997 15-12-1998
WO 9615166	A 23-05-1996	DE DE EP ES JP US	4440675 A 59503546 D 0792298 A 2120776 T 10508651 T 5910553 A	15-05-1996 15-10-1998 03-09-1997 01-11-1998 25-08-1998 08-06-1999
WO 9746693	A 11-12-1997	FR AU EP	2749323 A 3098097 A 0910656 A	05-12-1997 05-01-1998 28-04-1999
DD 294493	A 02-10-1991	NONE		



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Code internationale No  
PCT/FR 99/01272

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08F279/02 C08L51/04 C08F291/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C08F C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie <sup>3</sup>	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 mars 1999 (1999-03-24) le document en entier ---	1-40, 42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 2, ligne 23 - page 5, ligne 3; revendications 1-13; exemples 1-7 ---	1-40, 42, 43
X	WO 97 26944 A (MIJA IND INC ; MCSHEFFREY BRENDAN T (US)) 31 juillet 1997 (1997-07-31) * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 11 ; page 7, ligne 20-31 * page 2, ligne 20 - page 7, ligne 2 ---	1-40, 42, 43

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

<sup>3</sup> Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 juillet 1999

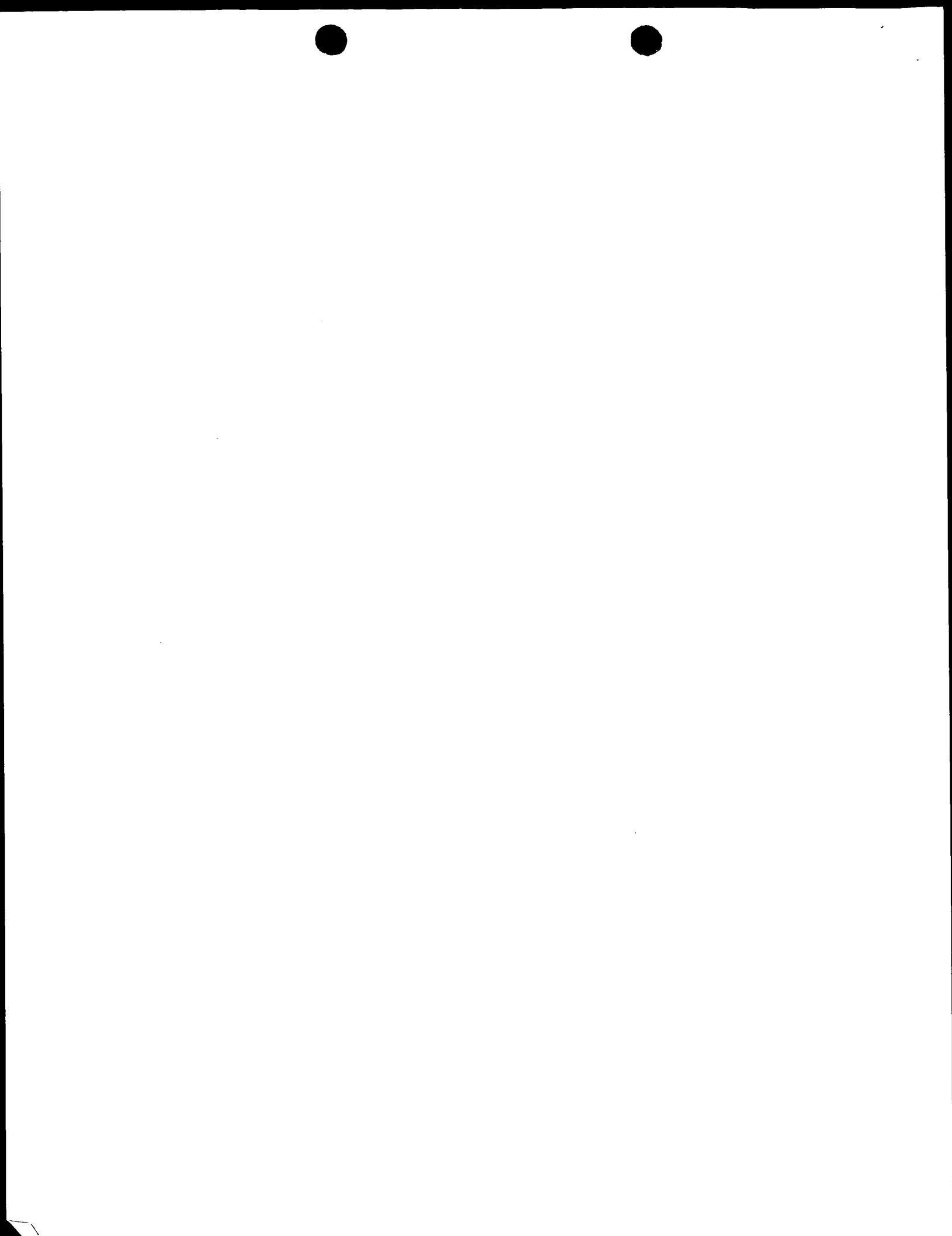
Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/07/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

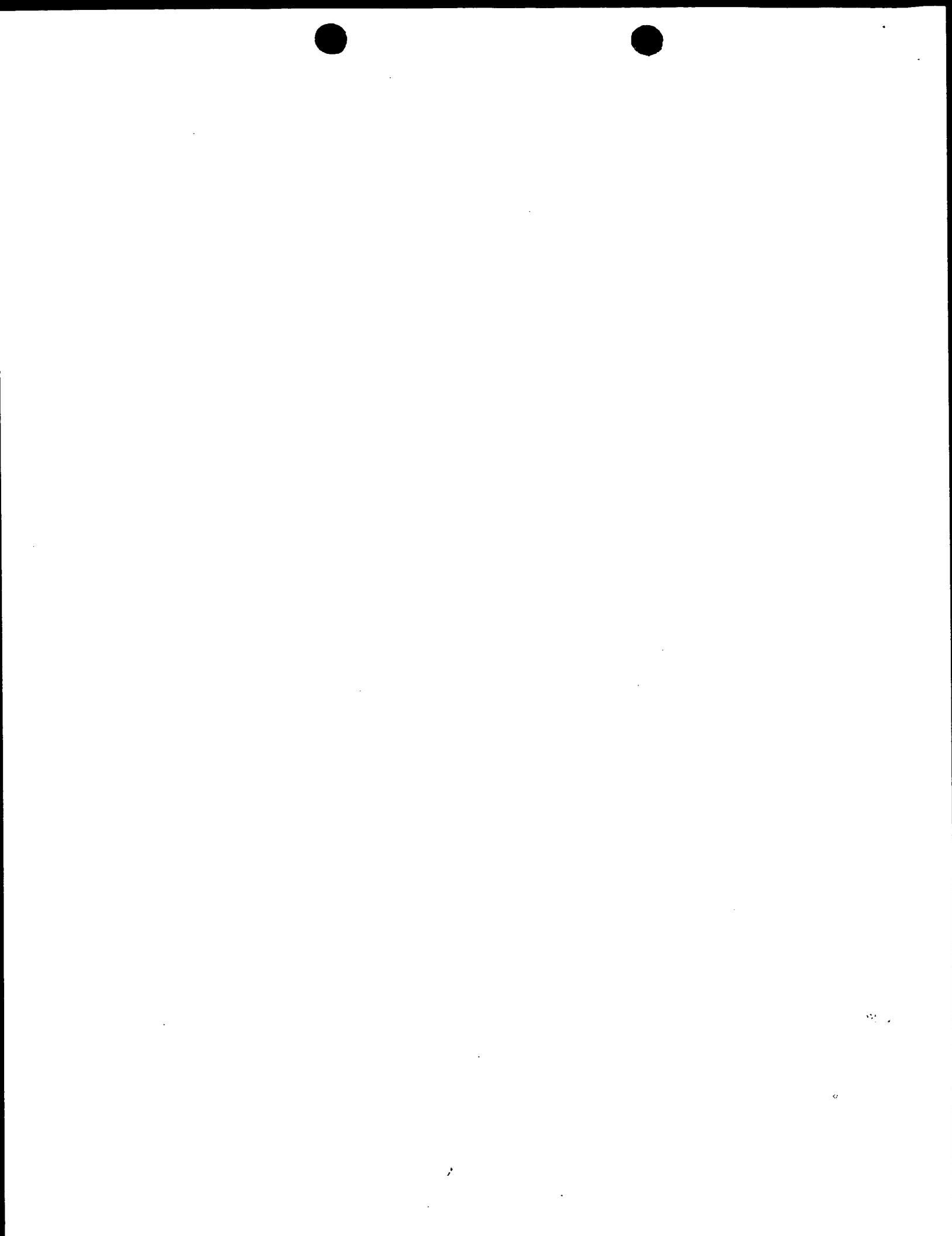


# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No  
PCT/FR 99/01272

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 15166 A (BASF AG ; MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, ligne 12-13 ; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27 ----	1-40, 42, 43
X	WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE ; PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10 ----	1-40, 42, 43
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02) revendications 1,2; exemples 1-5 -----	1-40, 42, 43



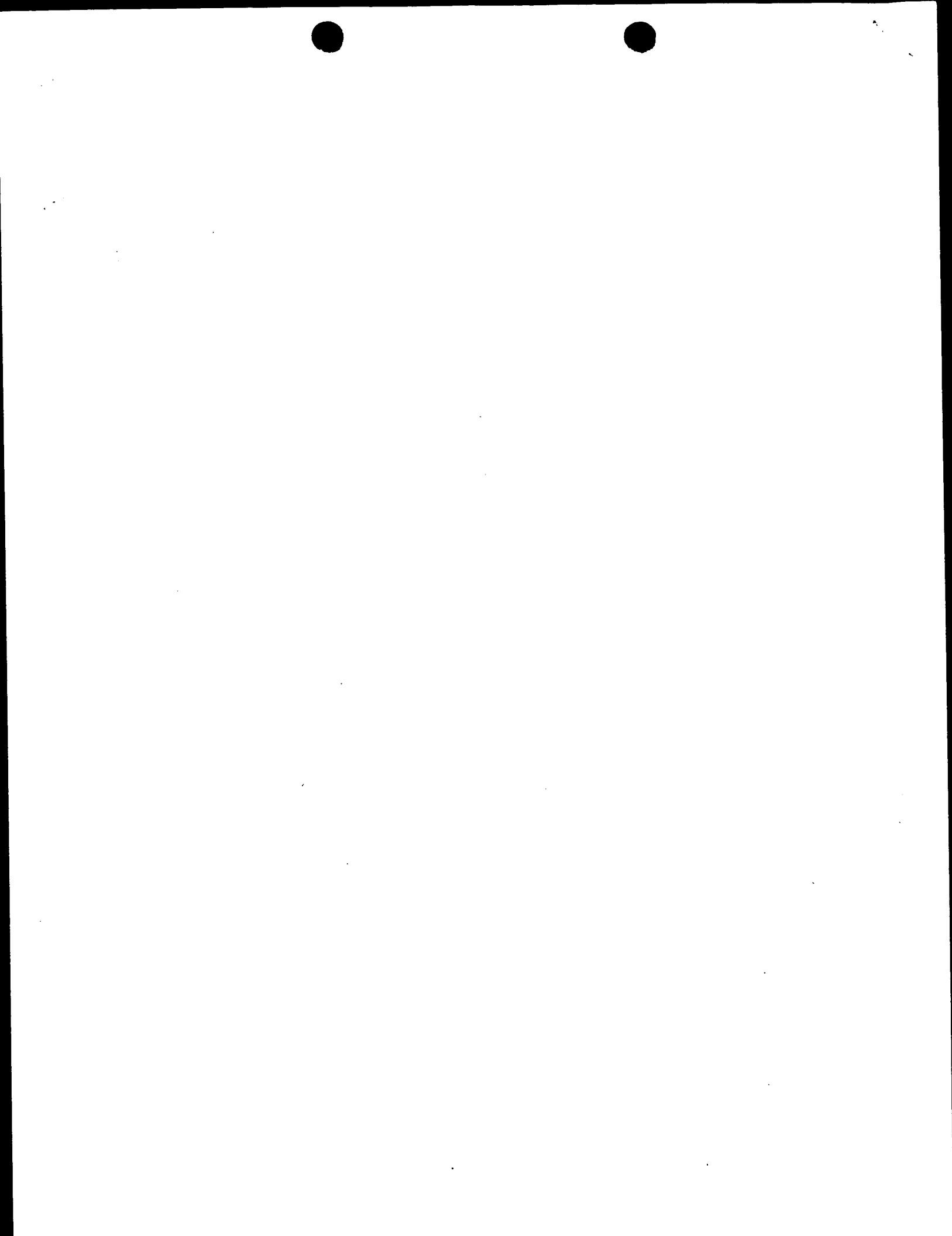
# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 99/01272

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0903354	A	24-03-1999	FR 2768738 A FR 2768739 A CN 1214351 A NO 984271 A		26-03-1999 26-03-1999 21-04-1999 22-03-1999
EP 0726280	A	14-08-1996	FR 2730241 A AT 179186 T AU 4722096 A CA 2168820 A CA 2168821 A CA 2185164 A CN 1134946 A CN 1134945 A CN 1145625 A DE 69602138 D EP 0726289 A EP 0760824 A EP 0832902 A FI 960545 A FI 960546 A FI 963982 A FR 2730240 A WO 9624620 A JP 8239434 A JP 8239510 A JP 9511786 T NO 960478 A NO 960479 A NO 964215 A SG 50421 A		09-08-1996 15-05-1999 27-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 15-08-1996 06-11-1996 06-11-1996 19-03-1997 27-05-1999 14-08-1996 12-03-1997 01-04-1998 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 09-08-1996 15-08-1996 17-09-1996 17-09-1996 25-11-1997 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 20-07-1998
WO 9726944	A	31-07-1997	US 5775430 A AU 1582697 A US 5848651 A		07-07-1998 20-08-1997 15-12-1998
WO 9615166	A	23-05-1996	DE 4440675 A DE 59503546 D EP 0792298 A ES 2120776 T JP 10508651 T US 5910553 A		15-05-1996 15-10-1998 03-09-1997 01-11-1998 25-08-1998 08-06-1999
WO 9746693	A	11-12-1997	FR 2749323 A AU 3098097 A EP 0910656 A		05-12-1997 05-01-1998 28-04-1999
DD 294493	A	02-10-1991	AUCUN		



AN 1345



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C08F 279/02, C08L 51/04, C08F 291/02</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/62975</b>  (43) Date de publication internationale: 9 décembre 1999 (09.12.99)
(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR99/01272</b>			(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Date de dépôt international: <b>31 mai 1999 (31.05.99)</b>			
(30) Données relatives à la priorité: <b>98/06940</b> 3 juin 1998 (03.06.98) FR			
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): <b>ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</b>			
(72) Inventeur; et			
(75) Inventeur/Déposant ( <i>US seulement</i> ): <b>BOUTILLIER, Jean-Marc [FR/FR]; 14, rue Michelet, F-64000 Pau (FR).</b>			
(74) Mandataire: <b>COLOMBIER, Christian; Elf Stochem S.A., DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).</b>			

(54) Title: SHOCK VINYLAROMATIC POLYMER BY POLYMERISATION OF A VINYLAROMATIC MONOMER IN THE PRESENCE OF A STABLE FREE RADICAL AND A POLYMERISATION INITIATOR

(54) Titre: POLYMER VINYLAROMATIQUE CHOC PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION

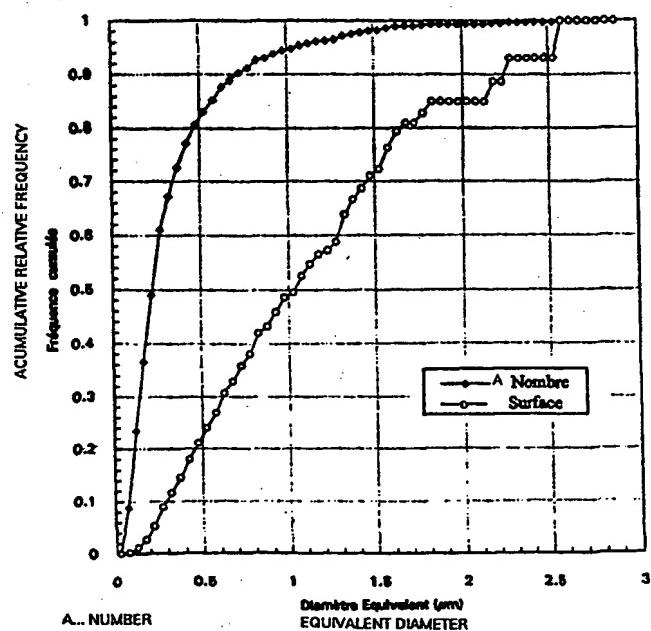
#### (57) Abstract

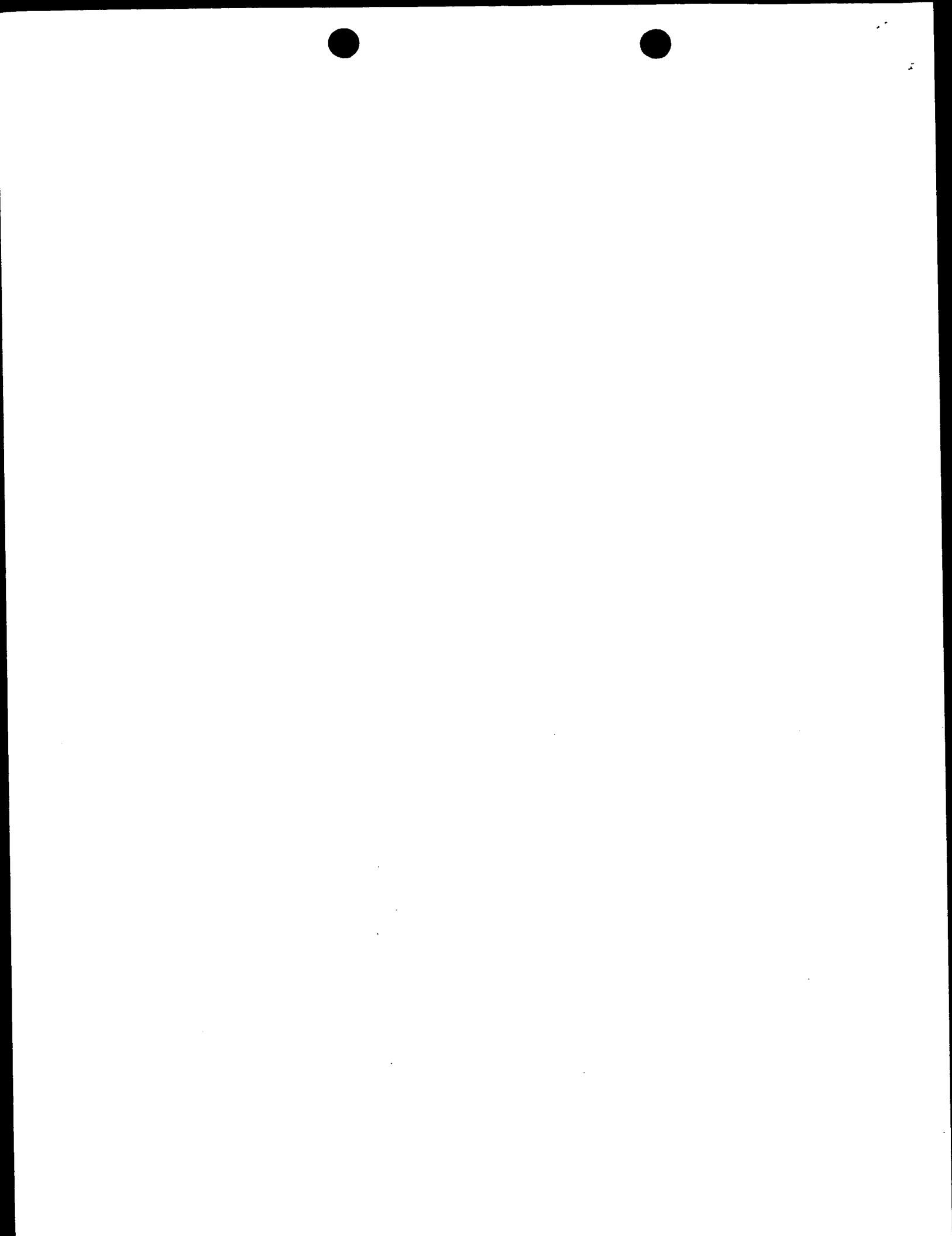
The invention concerns a method for preparing a composition comprising a vinylaromatic polymer enclosing rubber nodules. The invention is characterised in that it includes a step for polymerising at least one vinylaromatic monomer in the presence of rubber, a polymerisation initiator and a stable free radical, said step being such that  $[Fsfr \times (SFR)] : [Famo \times (AMO)]$  ranges from 0.05 to 1,  $Fsfr$  and  $Famo$  representing the functionality of the stable free radical and the initiator respectively and  $(SFR)$  and  $(AMO)$  representing the molar quantities of the stable free radical and the initiator respectively. The final composition is particularly resistant to shocks and/or shiny.

#### (57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nODULES de caoutchouc. Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que  $[Fsfr \times (SFR)] : [Famo \times (AMO)]$  va de 0,05 à 1,  $Fsfr$  et  $Famo$  représentant respectivement la fonctionnalité du radical libre stable et de l'amorceur et  $(SFR)$  et  $(AMO)$  représentant les quantités molaires respectivement de radical libre stable et d'amorceur. La composition finale est particulièrement résistante aux chocs et/ou brillante.

HISTOGRAMS IN NUMBER AND 2D SURFACE EXAMPLE 1  
Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 1

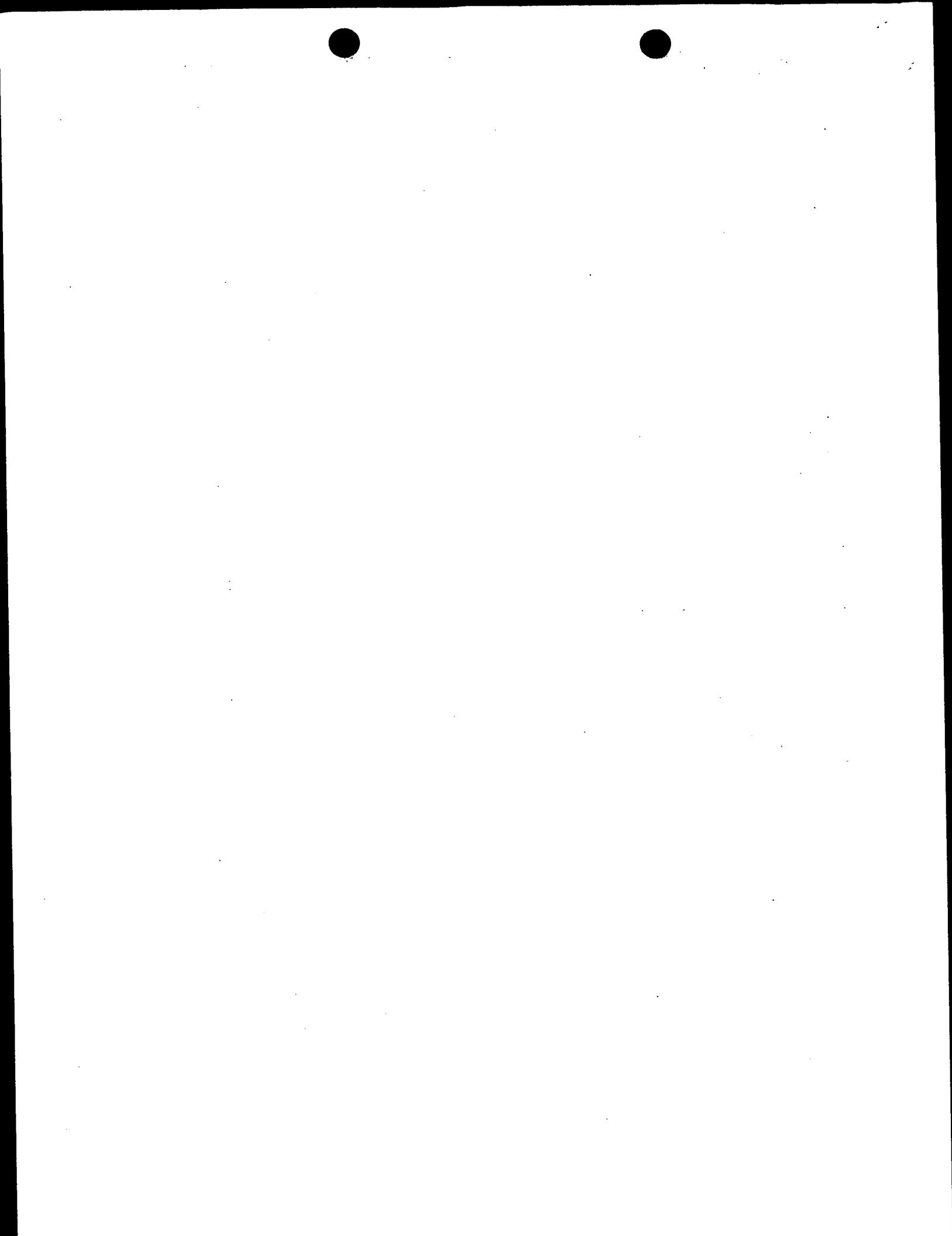




**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Liberia	SG	Singapour		
EE	Estonie						



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 C08F279/02 C08L51/04 C08F291/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 903 354 A (ATOCHIM ELF SA) 24 March 1999 (1999-03-24) the whole document ---	1-40, 42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHIM ELF SA) 14 August 1996 (1996-08-14) cited in the application page 2, line 23 -page 5, line 3; claims 1-13; examples 1-7 ---	1-40, 42, 43
X	WO 97 36944 A (DOW CHEMICAL CO) 9 October 1997 (1997-10-09) * page 8, line 28 - page 9, line 11; page 7, lines 20-31* page 2, line 20 -page 7, line 2 ---	1-40, 42, 43

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

6 January 2000

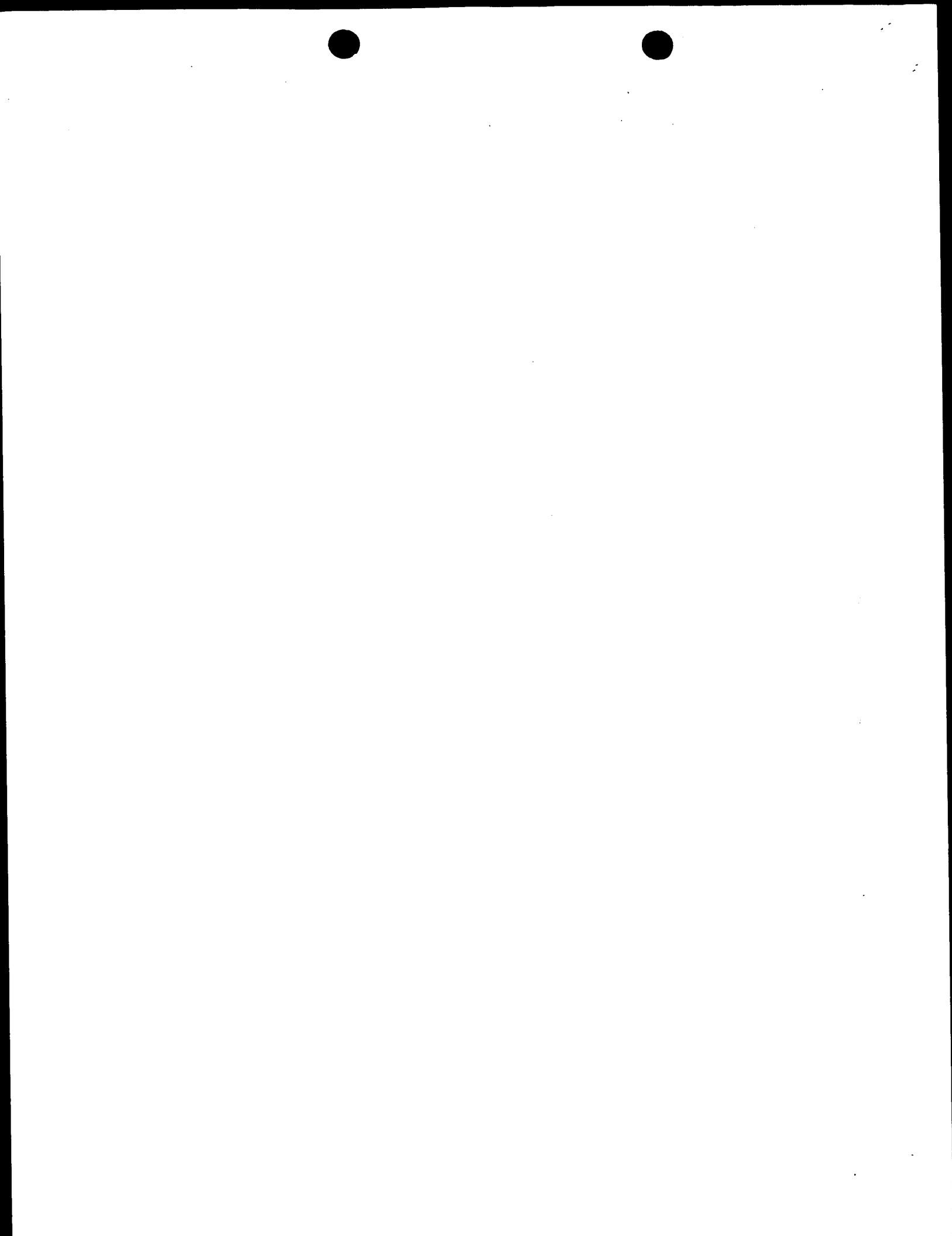
27.07.1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

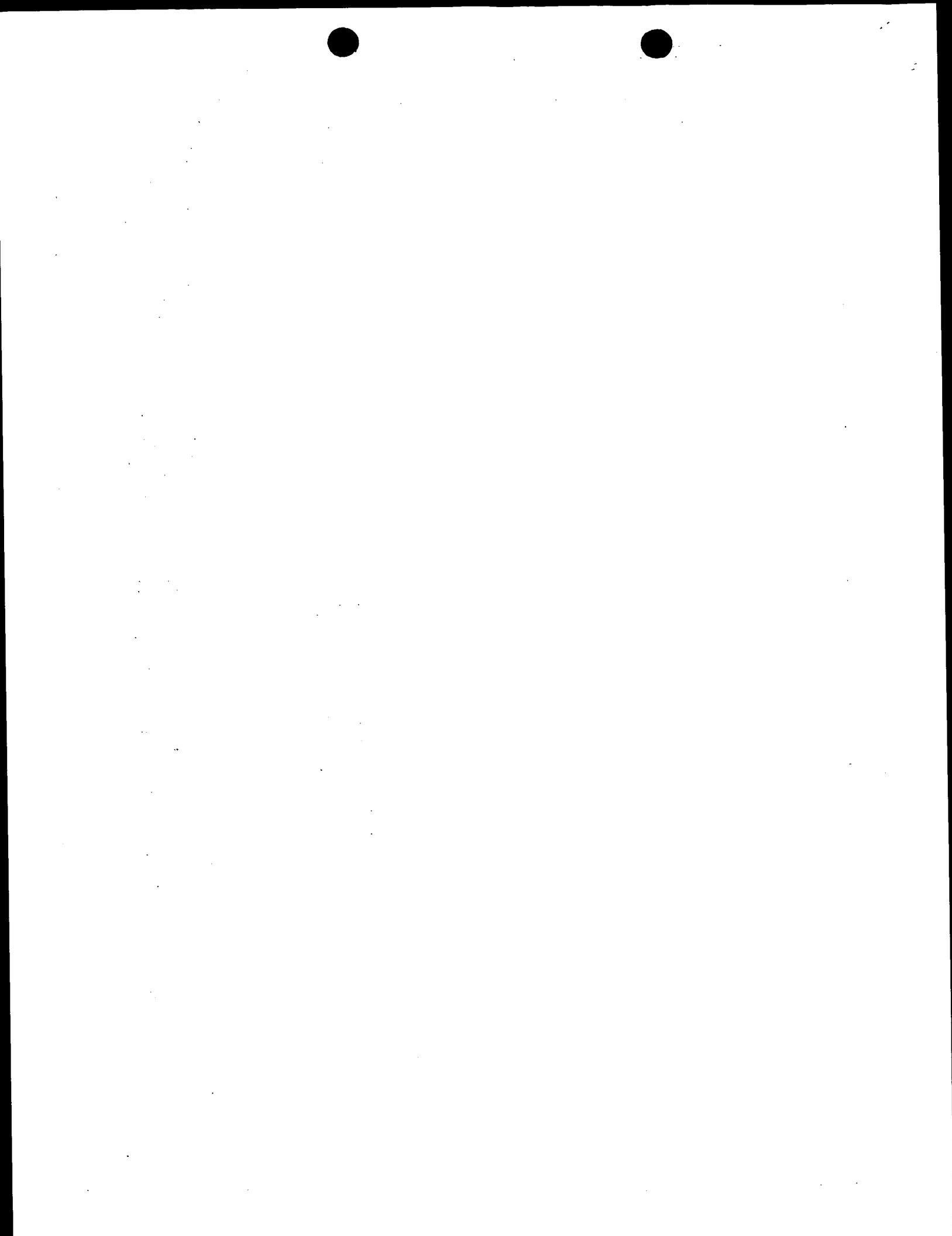
Hammond, A



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 99/01272

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 May 1996 (1996-05-23) * examples ; page 7, lines 12-13; page 8, lines 1-2* page 4, line 10-27 ---	1-40,42, 43
X	WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT ;ATOCHIM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 December 1997 (1997-12-11) examples 5,10 ---	1-40,42, 43
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 October 1991 (1991-10-02) claims 1,2; examples 1-5 ----	1-40,42, 43



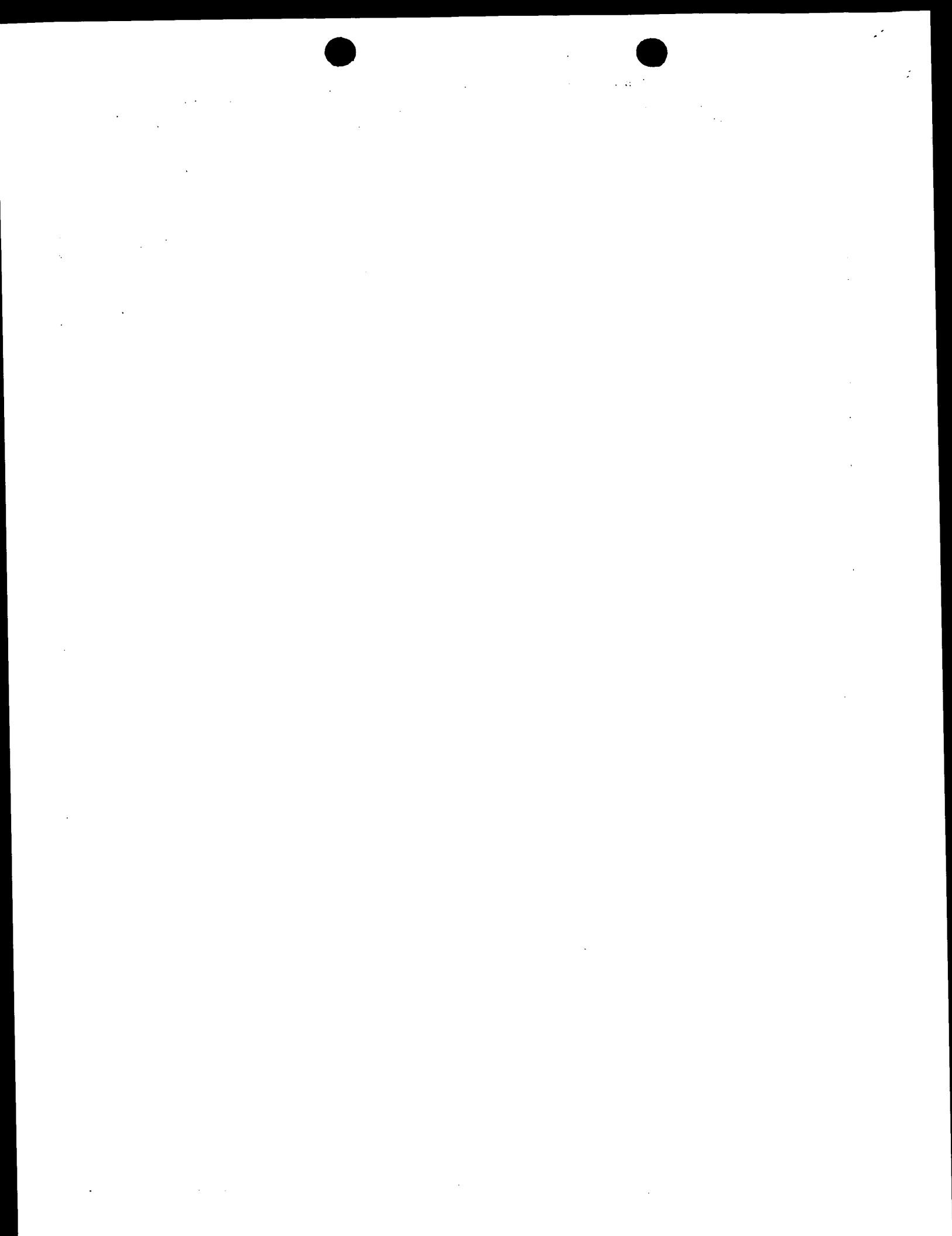
# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internatinal Application No

PCT/FR 99/01272

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0903354	A 24-03-1999	FR 2768738	A	26-03-1999
		FR 2768739	A	26-03-1999
		CN 1214351	A	21-04-1999
		JP 11147912	A	02-06-1999
		NO 984271	A	22-03-1999
EP 0726280	A 14-08-1996	FR 2730241	A	09-08-1996
		AT 187182	T	15-12-1999
		AT 179186	T	15-05-1999
		AU 4722096	A	27-08-1996
		CA 2168820	A	08-08-1996
		CA 2168821	A	08-08-1996
		CA 2185164	A	15-08-1996
		CN 1134946	A	06-11-1996
		CN 1134945	A	06-11-1996
		CN 1145625	A	19-03-1997
		DE 69602138	D	27-05-1999
		DE 69602138	T	25-11-1999
		DE 69605334	D	05-01-2000
		EP 0726289	A	14-08-1996
		EP 0760824	A	12-03-1997
		EP 0832902	A	01-04-1998
		ES 2132886	T	16-08-1999
		FI 960545	A	08-08-1996
		FI 960546	A	08-08-1996
		FI 963982	A	04-10-1996
		FR 2730240	A	09-08-1996
		WO 9624620	A	15-08-1996
		JP 8239434	A	17-09-1996
		JP 8239510	A	17-09-1996
		JP 9511786	T	25-11-1997
		NO 960478	A	08-08-1996
		NO 960479	A	08-08-1996
		NO 964215	A	04-10-1996
		SG 50421	A	20-07-1998
		SG 64857	A	25-05-1999
		US 5919871	A	06-07-1999
WO 9736944	A 09-10-1997	AU 1975697	A	22-10-1997
		AU 711277	B	07-10-1999
		AU 2594697	A	22-10-1997
		CN 1214705	A	21-04-1999
		CN 1215402	A	28-04-1999
		EP 0889918	A	13-01-1999
		EP 0889890	A	13-01-1999
		HU 9902432	A	29-11-1999
		PL 329114	A	15-03-1999
		PL 329115	A	15-03-1999
		WO 9736894	A	09-10-1997
		US 5721320	A	24-02-1998
WO 9615166	A 23-05-1996	DE 4440675	A	15-05-1996
		DE 59503546	D	15-10-1998
		EP 0792298	A	03-09-1997
		ES 2120776	T	01-11-1998
		JP 10508651	T	25-08-1998
		US 5910553	A	08-06-1999



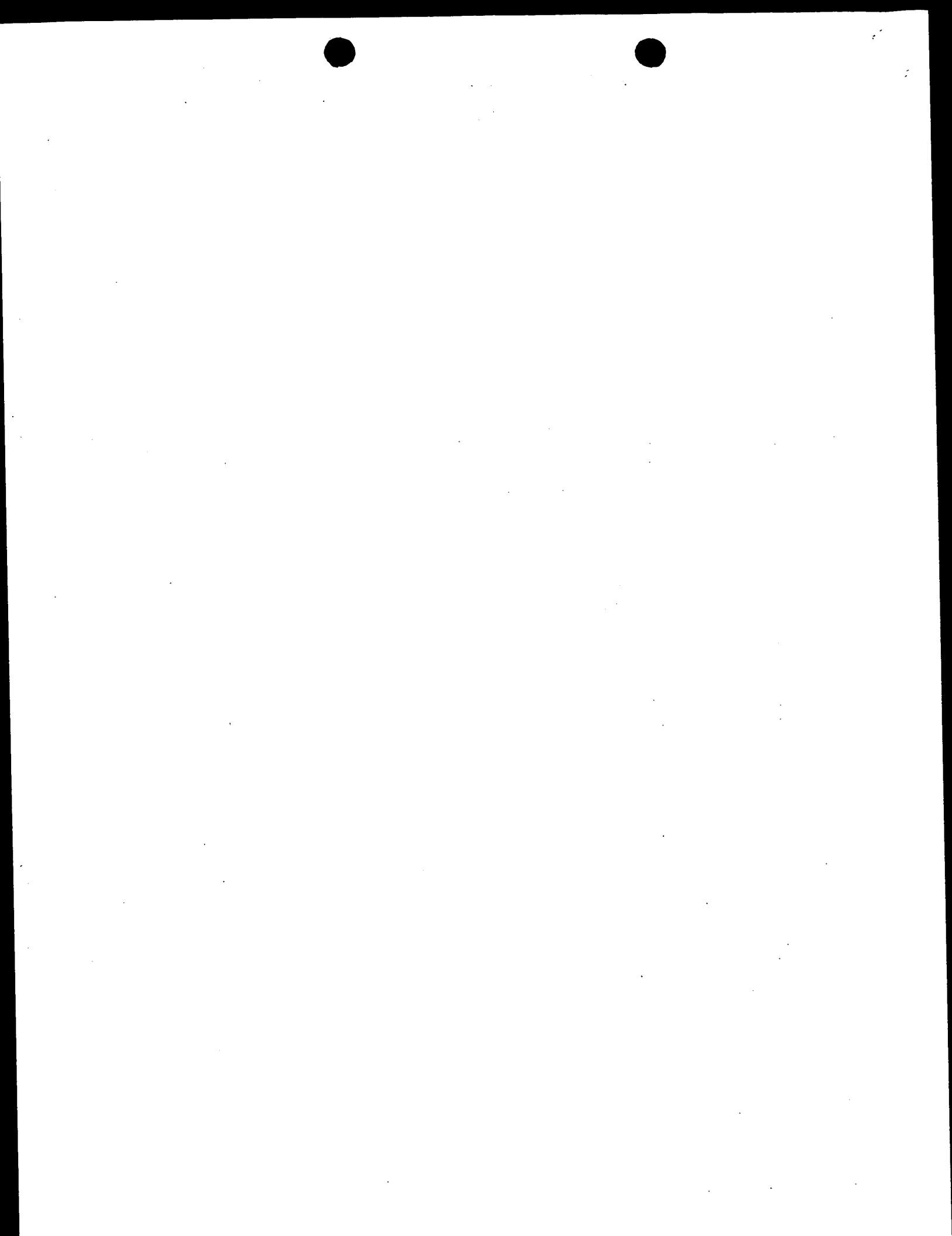
# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01272

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9746593 A	11-12-1997	AU 3098297 A BR 9702291 A CA 2229978 A CN 1198750 A EP 0842198 A JP 11511202 T	05-01-1998 20-07-1999 11-12-1997 11-11-1998 20-05-1998 28-09-1999
DD 294493 A	02-10-1991	NONE	



## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/PR 99/01272A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08F279/02 C08L51/04 C08F291/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C08F C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	EP 0 903 354 A (ATOCHIM ELF SA) 24 mars 1999 (1999-03-24) Le document en entier ---	1-40, 42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHIM ELF SA) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 2, ligne 23 -page 5, ligne 3; revendications 1-13; exemples 1-7 ---	1-40, 42, 43
X	WO 97 36944 A (DOW CHEMICAL CO) 9 octobre 1997 (1997-10-09) * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 11 ; page 7, ligne 20-31 * page 2, ligne 20 -page 7, ligne 2 ---	1-40, 42, 43
	-/-	

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

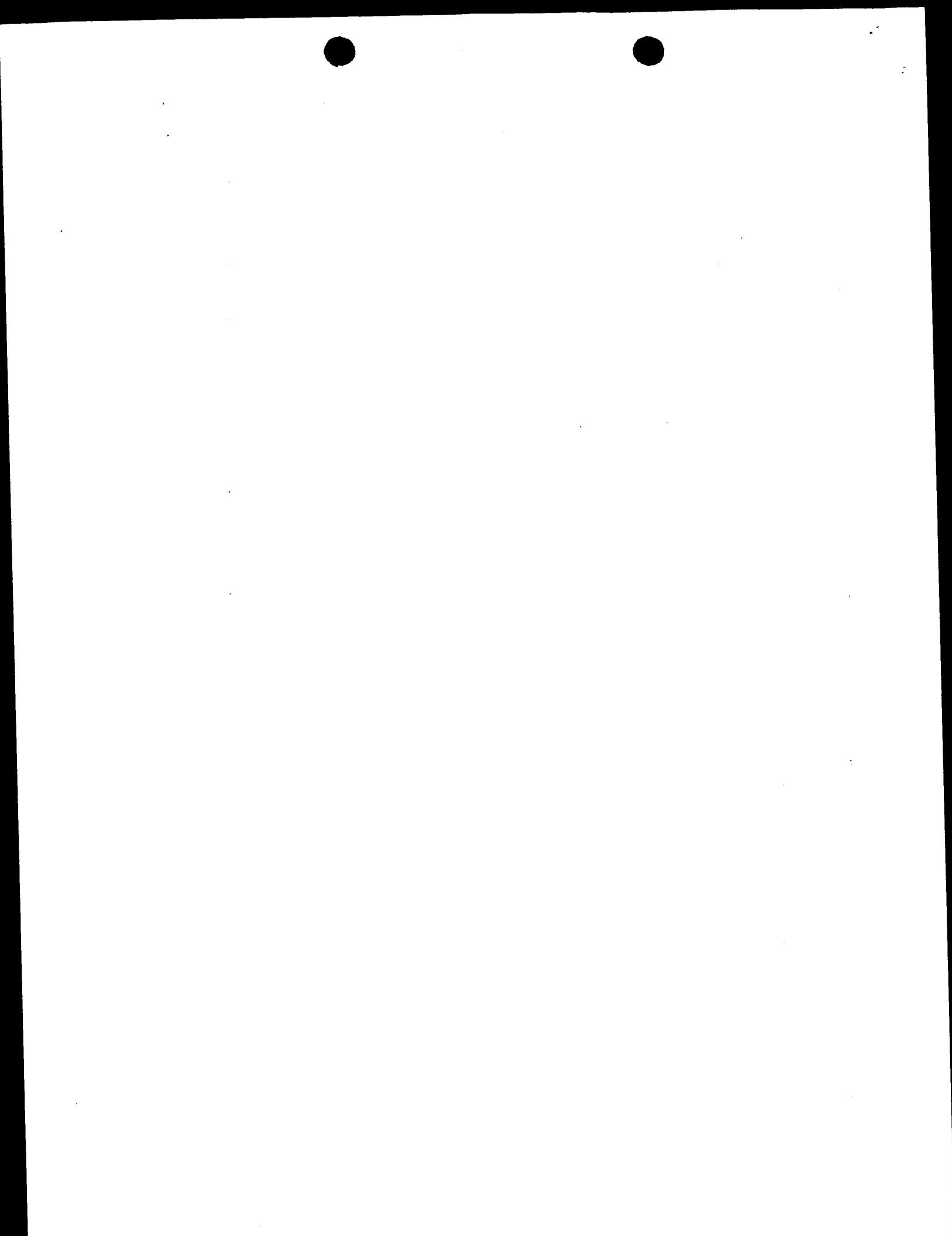
6 janvier 2000

27.07.1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

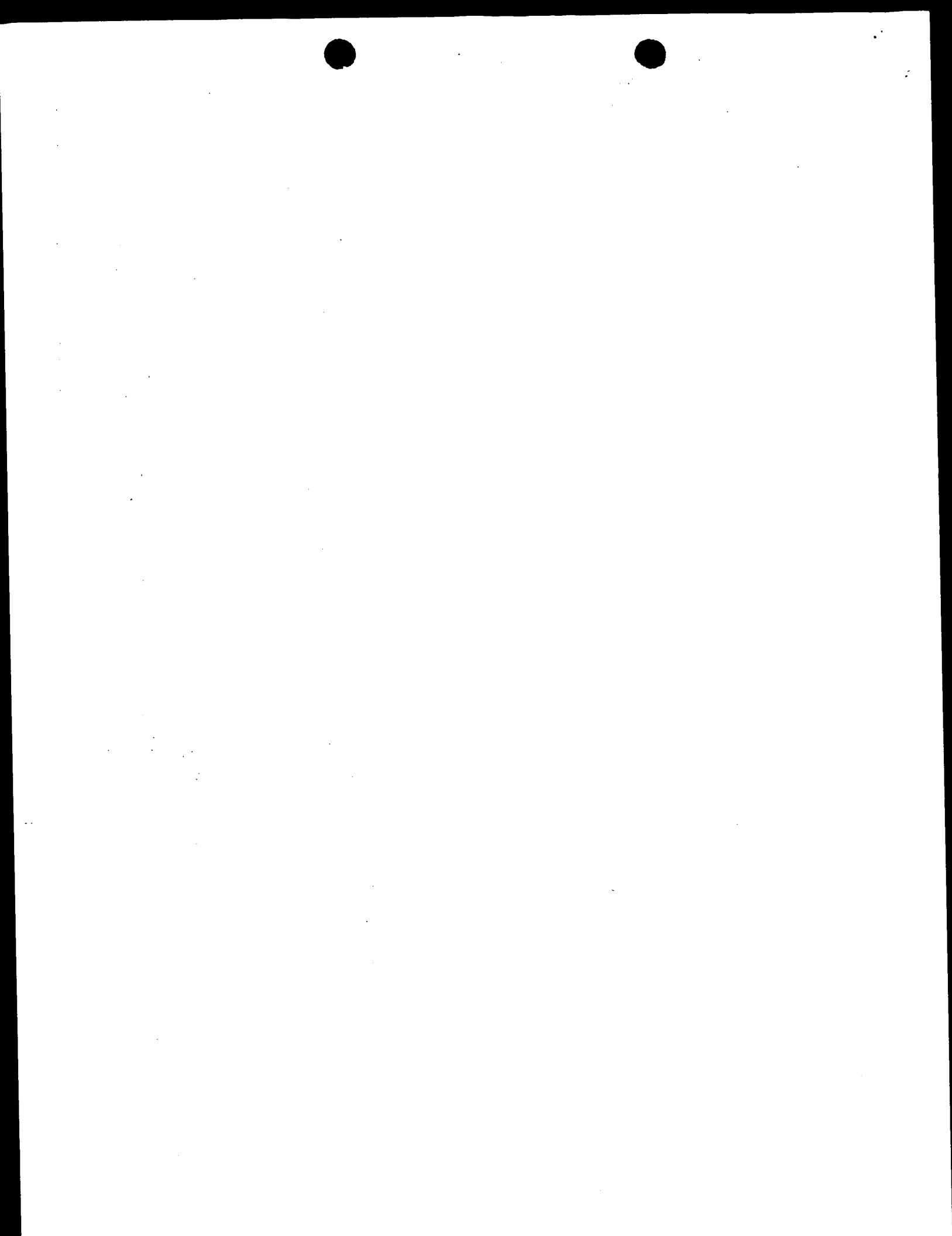


RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/rR 99/01272

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, ligne 12-13 ; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27 ---	1-40, 42, 43
X	WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT ;ATOCHEM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10 ---	1-40, 42, 43
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02) revendications 1,2; exemples 1-5 -----	1-40, 42, 43



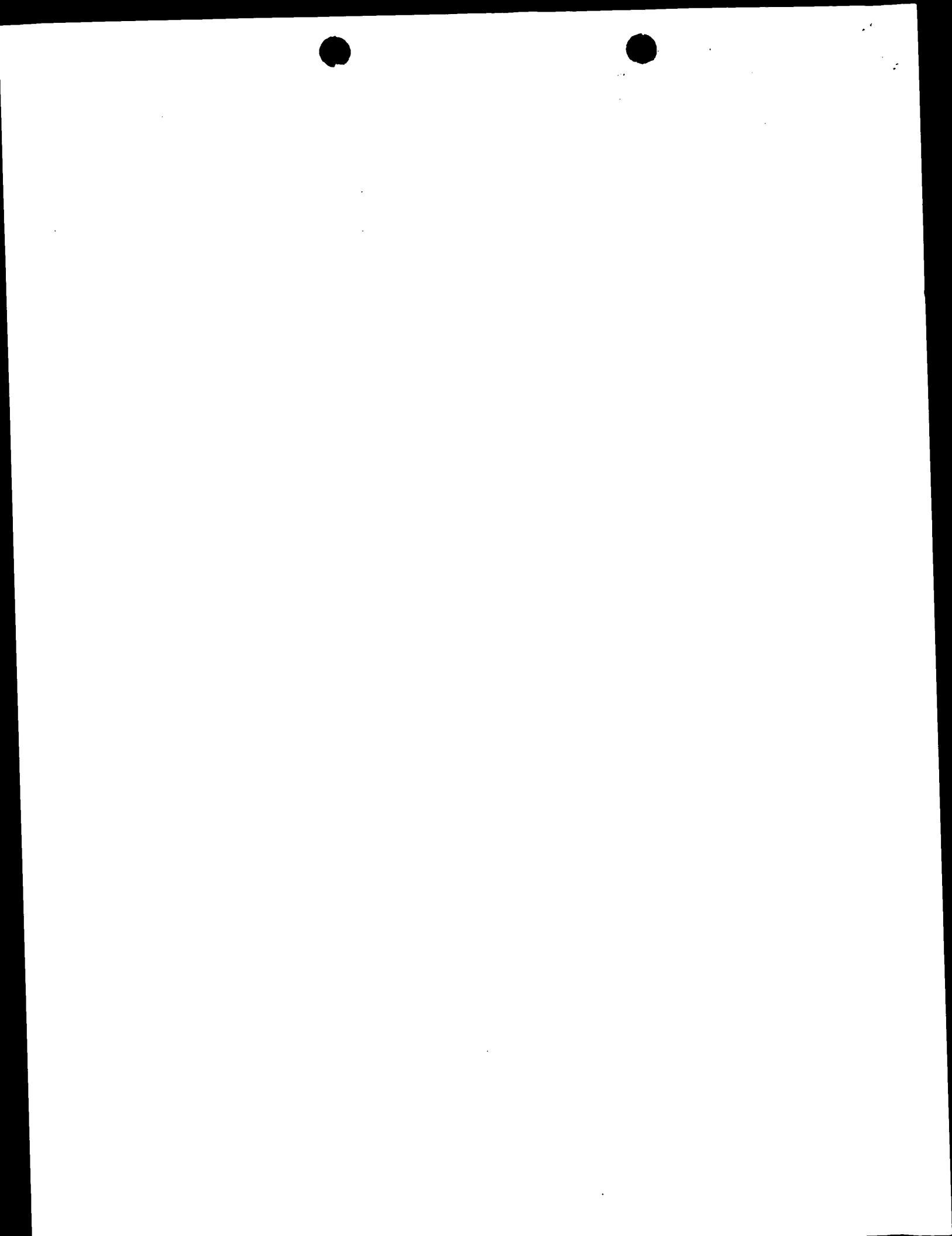
# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 99/01272

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0903354 A	24-03-1999	FR 2768738 A FR 2768739 A CN 1214351 A JP 11147912 A NO 984271 A	26-03-1999 26-03-1999 21-04-1999 02-06-1999 22-03-1999
EP 0726280 A	14-08-1996	FR 2730241 A AT 187182 T AT 179186 T AU 4722096 A CA 2168820 A CA 2168821 A CA 2185164 A CN 1134946 A CN 1134945 A CN 1145625 A DE 69602138 D DE 69602138 T DE 69605334 D EP 0726289 A EP 0760824 A EP 0832902 A ES 2132886 T FI 960545 A FI 960546 A FI 963982 A FR 2730240 A WO 9624620 A JP 8239434 A JP 8239510 A JP 9511786 T NO 960478 A NO 960479 A NO 964215 A SG 50421 A SG 64857 A US 5919871 A	09-08-1996 15-12-1999 15-05-1999 27-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 15-08-1996 06-11-1996 06-11-1996 19-03-1997 27-05-1999 25-11-1999 05-01-2000 14-08-1996 12-03-1997 01-04-1998 16-08-1999 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 09-08-1996 15-08-1996 17-09-1996 17-09-1996 25-11-1997 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 20-07-1998 25-05-1999 06-07-1999
WO 9736944 A	09-10-1997	AU 1975697 A AU 711277 B AU 2594697 A CN 1214705 A CN 1215402 A EP 0889918 A EP 0889890 A HU 9902432 A PL 329114 A PL 329115 A WO 9736894 A US 5721320 A	22-10-1997 07-10-1999 22-10-1997 21-04-1999 28-04-1999 13-01-1999 13-01-1999 29-11-1999 15-03-1999 15-03-1999 09-10-1997 24-02-1998
WO 9615166 A	23-05-1996	DE 4440675 A DE 59503546 D EP 0792298 A ES 2120776 T JP 10508651 T US 5910553 A	15-05-1996 15-10-1998 03-09-1997 01-11-1998 25-08-1998 08-06-1999



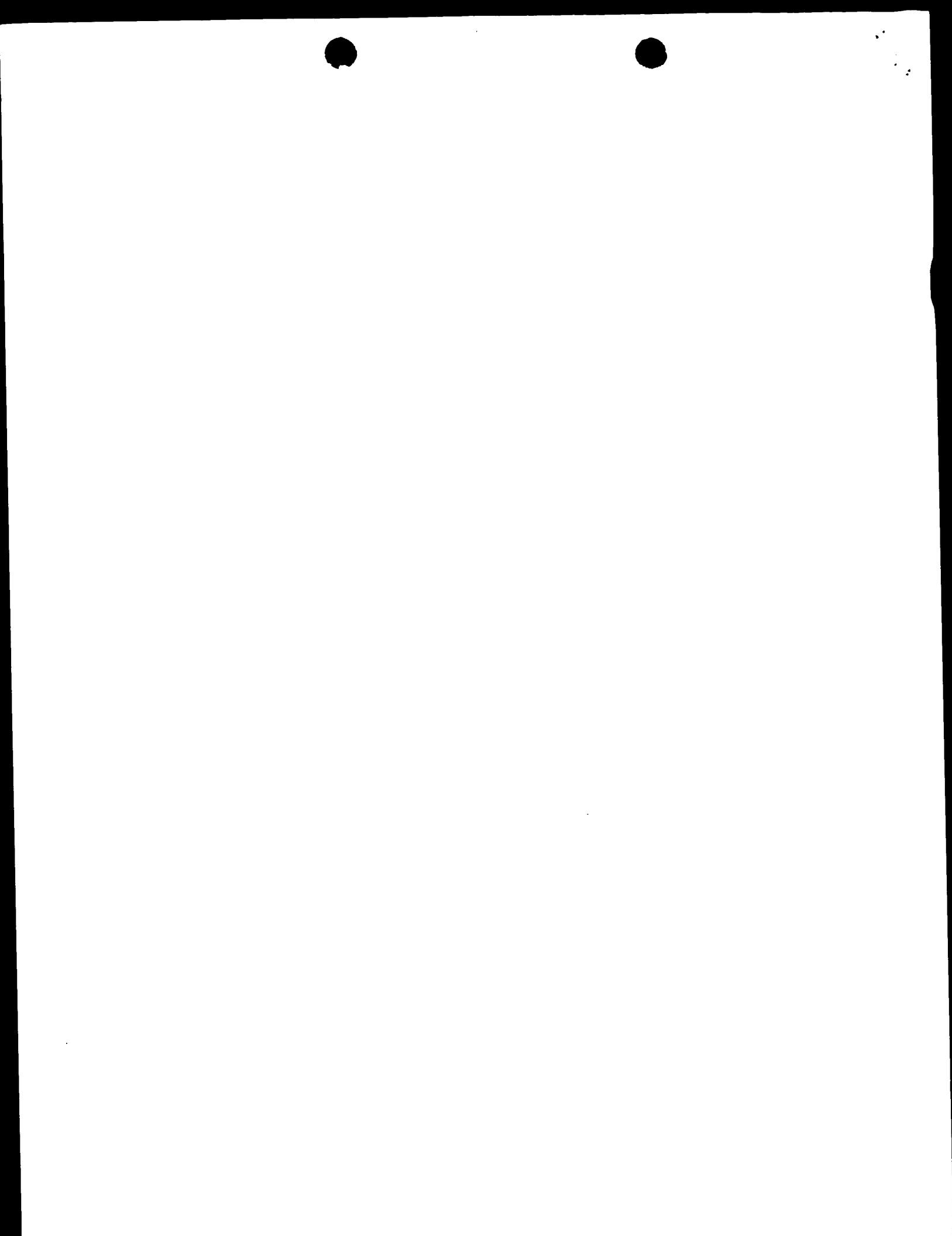
# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/fR 99/01272

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9746593 A	11-12-1997	AU 3098297 A BR 9702291 A CA 2229978 A CN 1198750 A EP 0842198 A JP 11511202 T	05-01-1998 20-07-1999 11-12-1997 11-11-1998 20-05-1998 28-09-1999
DD 294493 A	02-10-1991	AUCUN	

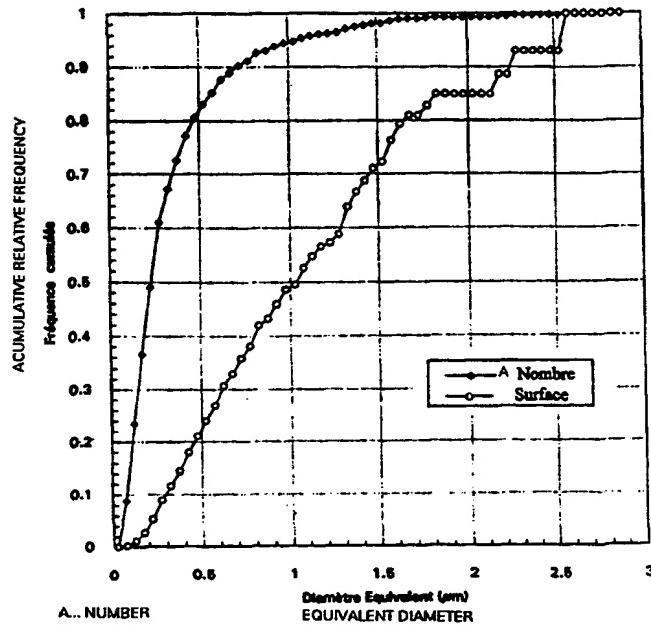




## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C08F 279/02, C08L 51/04, C08F 291/02</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/62975</b> (43) Date de publication internationale: 9 décembre 1999 (09.12.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR99/01272</b></p> <p>(22) Date de dépôt international: 31 mai 1999 (31.05.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/06940 3 juin 1998 (03.06.98) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</p> <p>(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (<i>US seulement</i>): BOUTILLIER, Jean-Marc [FR/FR]; 14, rue Michelet, F-64000 Pau (FR).</p> <p>(74) Mandataire: COLOMBIER, Christian; Elf Stochem S.A., DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec une version révisée du rapport de recherche internationale.</i></p> <p>(88) Date de publication de la version révisée du rapport de recherche internationale: 2 mars 2000 (02.03.00)</p>	
<p>(54) Titre: SHOCK VINYLAROMATIC POLYMER BY POLYMERISATION OF A VINYLAROMATIC MONOMER IN THE PRESENCE OF A STABLE FREE RADICAL AND A POLYMERISATION INITIATOR</p> <p>(54) Titre: POLYMER VINYLAROMATIQUE CHOC PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method for preparing a composition comprising a vinylaromatic polymer enclosing rubber nodules. The invention is characterised in that it includes a step for polymerising at least one vinylaromatic monomer in the presence of rubber, a polymerisation initiator and a stable free radical, said step being such that <math>[Fsfr \times (SFR)] : [Famo \times (AMO)]</math> ranges from 0.05 to 1, <math>Fsfr</math> and <math>Famo</math> representing the functionality of the stable free radical and the initiator respectively and <math>(SFR)</math> and <math>(AMO)</math> representing the molar quantities of the stable free radical and the initiator respectively. The final composition is particularly resistant to shocks and/or shiny.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nODULES de caoutchouc. Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que <math>[Fsfr \times (SFR)] : [Famo \times (AMO)]</math> va de 0,05 à 1, <math>Fsfr</math> et <math>Famo</math> représentant respectivement la fonctionnalité du radical libre stable et de l'amorceur et <math>(SFR)</math> et <math>(AMO)</math> représentant les quantités molaires respectivement de radical libre stable et d'amorceur. La composition finale est particulièrement résistante aux chocs et/ou brillante.</p>			

HISTOGRAMS IN NUMBER AND 2D SURFACE EXAMPLE 1  
Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 1



**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F279/02 C08L51/04 C08F291/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 903 354 A (ATOCHIM ELF SA) 24 March 1999 (1999-03-24) the whole document ----	1-40, 42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHIM ELF SA) 14 August 1996 (1996-08-14) cited in the application page 2, line 23 -page 5, line 3; claims 1-13; examples 1-7 ----	1-40, 42, 43
X	WO 97 36944 A (DOW CHEMICAL CO) 9 October 1997 (1997-10-09) * page 8, line 28 - page 9, line 11; page 7, lines 20-31* page 2, line 20 -page 7, line 2 ----	1-40, 42, 43

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

6 January 2000

27.07.1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 99/01272

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 May 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, lines 12-13; page 8, lines 1-2* page 4, line 10-27 ---	1-40,42, 43
X	WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT ;ATOCHIM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 December 1997 (1997-12-11) examples 5,10 ---	1-40,42, 43
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 October 1991 (1991-10-02) claims 1,2; examples 1-5 -----	1-40,42, 43

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01272

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 0903354	A 24-03-1999	FR 2768738	A		26-03-1999
		FR 2768739	A		26-03-1999
		CN 1214351	A		21-04-1999
		JP 11147912	A		02-06-1999
		NO 984271	A		22-03-1999
EP 0726280	A 14-08-1996	FR 2730241	A		09-08-1996
		AT 187182	T		15-12-1999
		AT 179186	T		15-05-1999
		AU 4722096	A		27-08-1996
		CA 2168820	A		08-08-1996
		CA 2168821	A		08-08-1996
		CA 2185164	A		15-08-1996
		CN 1134946	A		06-11-1996
		CN 1134945	A		06-11-1996
		CN 1145625	A		19-03-1997
		DE 69602138	D		27-05-1999
		DE 69602138	T		25-11-1999
		DE 69605334	D		05-01-2000
		EP 0726289	A		14-08-1996
		EP 0760824	A		12-03-1997
		EP 0832902	A		01-04-1998
		ES 2132886	T		16-08-1999
		FI 960545	A		08-08-1996
		FI 960546	A		08-08-1996
		FI 963982	A		04-10-1996
		FR 2730240	A		09-08-1996
		WO 9624620	A		15-08-1996
		JP 8239434	A		17-09-1996
		JP 8239510	A		17-09-1996
		JP 9511786	T		25-11-1997
		NO 960478	A		08-08-1996
		NO 960479	A		08-08-1996
		NO 964215	A		04-10-1996
		SG 50421	A		20-07-1998
		SG 64857	A		25-05-1999
		US 5919871	A		06-07-1999
WO 9736944	A 09-10-1997	AU 1975697	A		22-10-1997
		AU 711277	B		07-10-1999
		AU 2594697	A		22-10-1997
		CN 1214705	A		21-04-1999
		CN 1215402	A		28-04-1999
		EP 0889918	A		13-01-1999
		EP 0889890	A		13-01-1999
		HU 9902432	A		29-11-1999
		PL 329114	A		15-03-1999
		PL 329115	A		15-03-1999
		WO 9736894	A		09-10-1997
		US 5721320	A		24-02-1998
WO 9615166	A 23-05-1996	DE 4440675	A		15-05-1996
		DE 59503546	D		15-10-1998
		EP 0792298	A		03-09-1997
		ES 2120776	T		01-11-1998
		JP 10508651	T		25-08-1998
		US 5910553	A		08-06-1999

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01272

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9746593	A 11-12-1997	AU 3098297 A		05-01-1998
		BR 9702291 A		20-07-1999
		CA 2229978 A		11-12-1997
		CN 1198750 A		11-11-1998
		EP 0842198 A		20-05-1998
		JP 11511202 T		28-09-1999
DD 294493	A 02-10-1991	NONE		

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
**CIB 6 C08F279/02 C08L51/04 C08F291/02**

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
**CIB 6 C08F C08L**

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	EP 0 903 354 A (ATOCHIM ELF SA) 24 mars 1999 (1999-03-24) le document en entier ---	1-40, 42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHIM ELF SA) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 2, ligne 23 -page 5, ligne 3; revendications 1-13; exemples 1-7 ---	1-40, 42, 43
X	WO 97 36944 A (DOW CHEMICAL CO) 9 octobre 1997 (1997-10-09) * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 11 ; page 7, ligne 20-31 * page 2, ligne 20 -page 7, ligne 2 ---	1-40, 42, 43
	-/-	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## ° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 janvier 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27.07.1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/rR 99/01272

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		no. des revendications visées
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	
X	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, ligne 12-13 ; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27 ---	1-40,42, 43
X	WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT ;ATOCHEM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10 ---	1-40,42, 43
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02) revendications 1,2; exemples 1-5 -----	1-40,42, 43

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

**Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets**

International No

PCT/FR 99/01272

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0903354	A 24-03-1999	FR 2768738 A FR 2768739 A CN 1214351 A JP 11147912 A NO 984271 A	26-03-1999 26-03-1999 21-04-1999 02-06-1999 22-03-1999
EP 0726280	A 14-08-1996	FR 2730241 A AT 187182 T AT 179186 T AU 4722096 A CA 2168820 A CA 2168821 A CA 2185164 A CN 1134946 A CN 1134945 A CN 1145625 A DE 69602138 D DE 69602138 T DE 69605334 D EP 0726289 A EP 0760824 A EP 0832902 A ES 2132886 T FI 960545 A FI 960546 A FI 963982 A FR 2730240 A WO 9624620 A JP 8239434 A JP 8239510 A JP 9511786 T NO 960478 A NO 960479 A NO 964215 A SG 50421 A SG 64857 A US 5919871 A	09-08-1996 15-12-1999 15-05-1999 27-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 15-08-1996 06-11-1996 06-11-1996 19-03-1997 27-05-1999 25-11-1999 05-01-2000 14-08-1996 12-03-1997 01-04-1998 16-08-1999 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 09-08-1996 15-08-1996 17-09-1996 17-09-1996 25-11-1997 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 20-07-1998 25-05-1999 06-07-1999
WO 9736944	A 09-10-1997	AU 1975697 A AU 711277 B AU 2594697 A CN 1214705 A CN 1215402 A EP 0889918 A EP 0889890 A HU 9902432 A PL 329114 A PL 329115 A WO 9736894 A US 5721320 A	22-10-1997 07-10-1999 22-10-1997 21-04-1999 28-04-1999 13-01-1999 13-01-1999 29-11-1999 15-03-1999 15-03-1999 09-10-1997 24-02-1998
WO 9615166	A 23-05-1996	DE 4440675 A DE 59503546 D EP 0792298 A ES 2120776 T JP 10508651 T US 5910553 A	15-05-1996 15-10-1998 03-09-1997 01-11-1998 25-08-1998 08-06-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No  
PCT/FR 99/01272

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9746593	A 11-12-1997	AU 3098297 A BR 9702291 A CA 2229978 A CN 1198750 A EP 0842198 A JP 11511202 T	05-01-1998 20-07-1999 11-12-1997 11-11-1998 20-05-1998 28-09-1999
DD 294493	A 02-10-1991	AUCUN	

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION

International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International patent classification <sup>6</sup> :		(11) International publication number:	WO 99/62975
C08F 279/02, C08L 51/04, C08F 291/02	A1	(43) International publication date:	9 December 1999 (09.12.99)
(21) International application number:	PCT/FR99/01272	(81) Designated states:	AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, European Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) International filing date:	31 May 1999 (31.05.99)		
(30) Data relating to the priority:	98/06,940 3 June 1998 (03.06.98) FR		
(71) Applicant (for all designated States except US):	ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).		
(72) Inventor; and		Published	
(75) Inventor/Applicant (US only):	BOUTILLIER, Jean-Marc [FR/FR]; 14, rue Michelet, F-64000 Pau (FR).		With the International Search Report.
(74) Representative:	COLOMBIER, Christian; Elf Stochem S.A., DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).		

As printed

(54) Title: SHOCK VINYLAROMATIC POLYMER BY POLYMERISATION OF A VINYLAROMATIC MONOMER IN THE PRESENCE OF A STABLE FREE RADICAL AND A POLYMERISATION INITIATOR

(54) Titre: POLYMER VINYLAROMATIQUE CHOC PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION

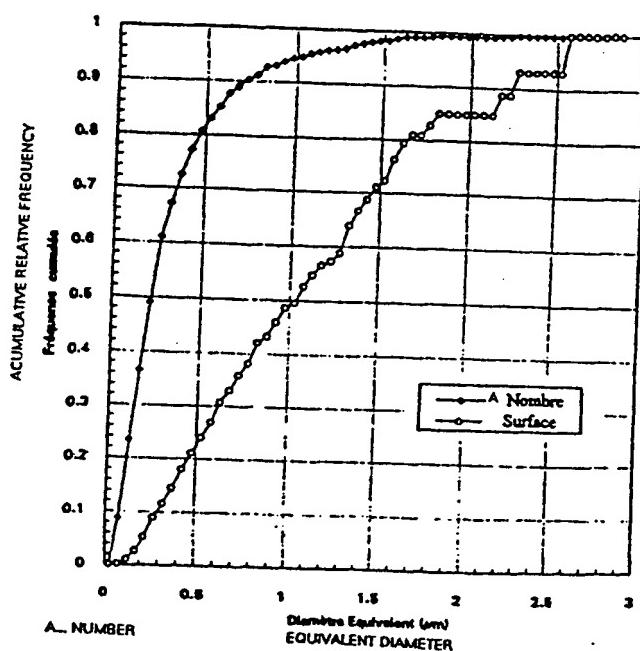
(57) Abstract

The invention concerns a method for preparing a composition comprising a vinylaromatic polymer enclosing rubber nodules. The invention is characterised in that it includes a step for polymerising at least one vinylaromatic monomer in the presence of rubber, a polymerisation initiator and a stable free radical, said step being such that  $[Fsfr \times (SFR)] : [Famo \times (AMO)]$  ranges from 0.05 to 1,  $Fsfr$  and  $Famo$  representing the functionality of the stable free radical and the initiator respectively and  $(SFR)$  and  $(AMO)$  representing the molar quantities of the stable free radical and the initiator respectively. The final composition is particularly resistant to shocks and/or shiny.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc. Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que  $[Fsfr \times (SFR)] : [Famo \times (AMO)]$  va de 0,05 à 1,  $Fsfr$  et  $Famo$  représentant respectivement la fonctionnalité du radical libre stable et de l'amorceur et  $(SFR)$  et  $(AMO)$  représentant les quantités molaires respectivement de radical libre stable et d'amorceur. La composition finale est particulièrement résistante aux chocs et/ou brillante.

HISTOGRAMS IN NUMBER AND 2D SURFACE EXAMPLE 1  
Histogrammes en Nombre et en Surface 2D, exemple 1

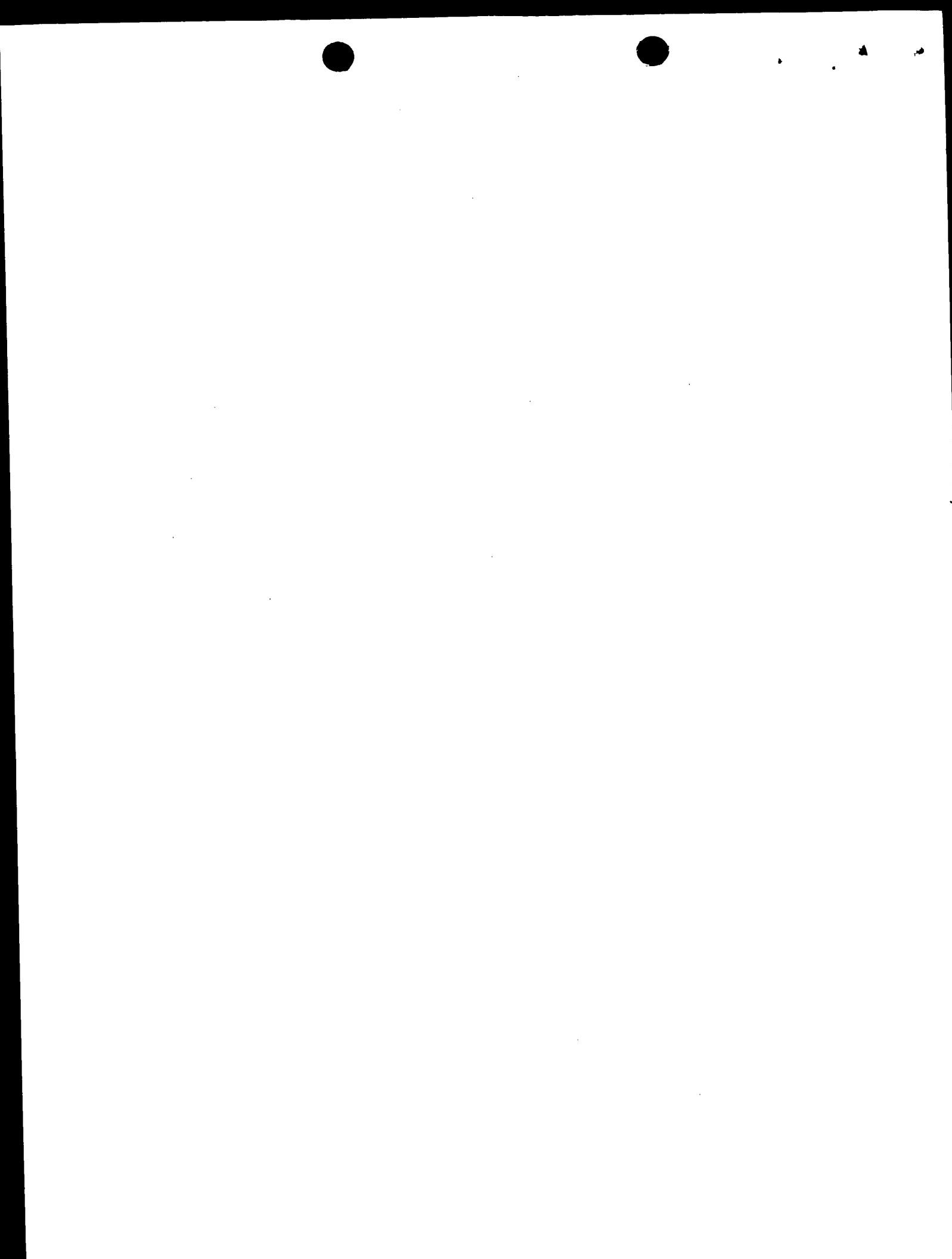


0

***ONLY FOR INFORMATION***

Codes used to identify the PCT member States on the flyleaves of the brochures in which international applications made under the PCT are published.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia-Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	Former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Fasso	GR	Greece	ML	Mali	TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	MN	Mongolia	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritania	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexico	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NL	Netherlands	VN	Vietnam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norway	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NZ	New Zealand	ZW	Zimbabwe
CI	Ivory Coast	KP	Democratic People's Republic of Korea	PL	Poland		
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakhstan	RO	Romania		
CU	Cuba	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
CZ	Czech Republic	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
DK	Denmark	LR	Liberia	SG	Singapore		
EE	Estonia						



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

In national Application No  
PCT/FR 99/01272

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C08F279/02 C08L51/04 C08F291/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 903 354 A (ATOCHM ELF SA) 24 March 1999 (1999-03-24) the whole document ---	1-40, 42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHM ELF SA) 14 August 1996 (1996-08-14) cited in the application page 2, line 23 - page 5, line 3; claims 1-13; examples 1-7 ---	1-40, 42, 43
X	WO 97 26944 A (MIJA IND INC ; MCSHEFFREY BRENDAN T (US)) 31 July 1997 (1997-07-31) * page 8, line 28 - page 9, line 11 ; page 7, lines 20-31 * page 2, line 20 - page 7, line 2 ---	1-40, 42, 43

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 July 1999

Date of mailing of the international search report

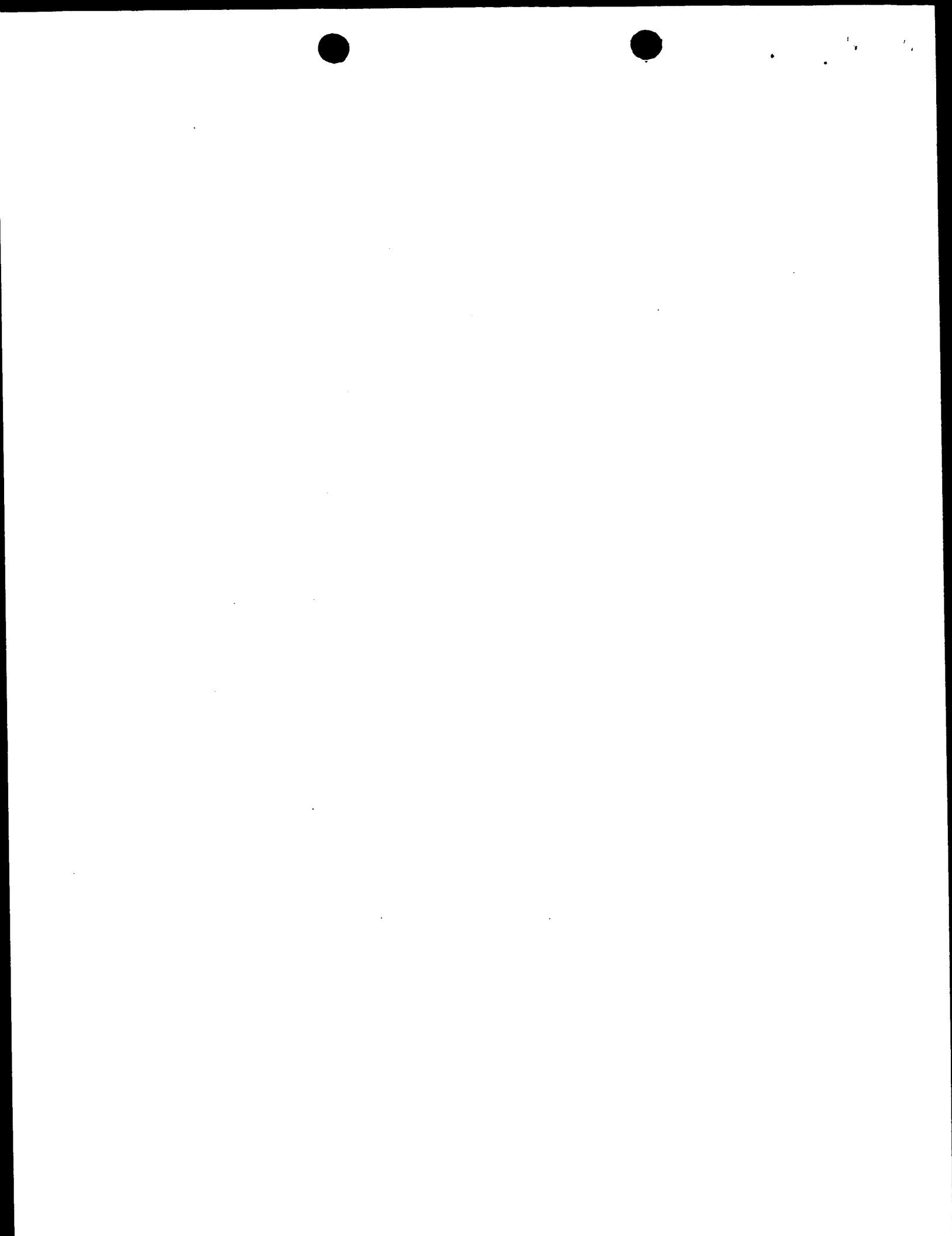
27/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

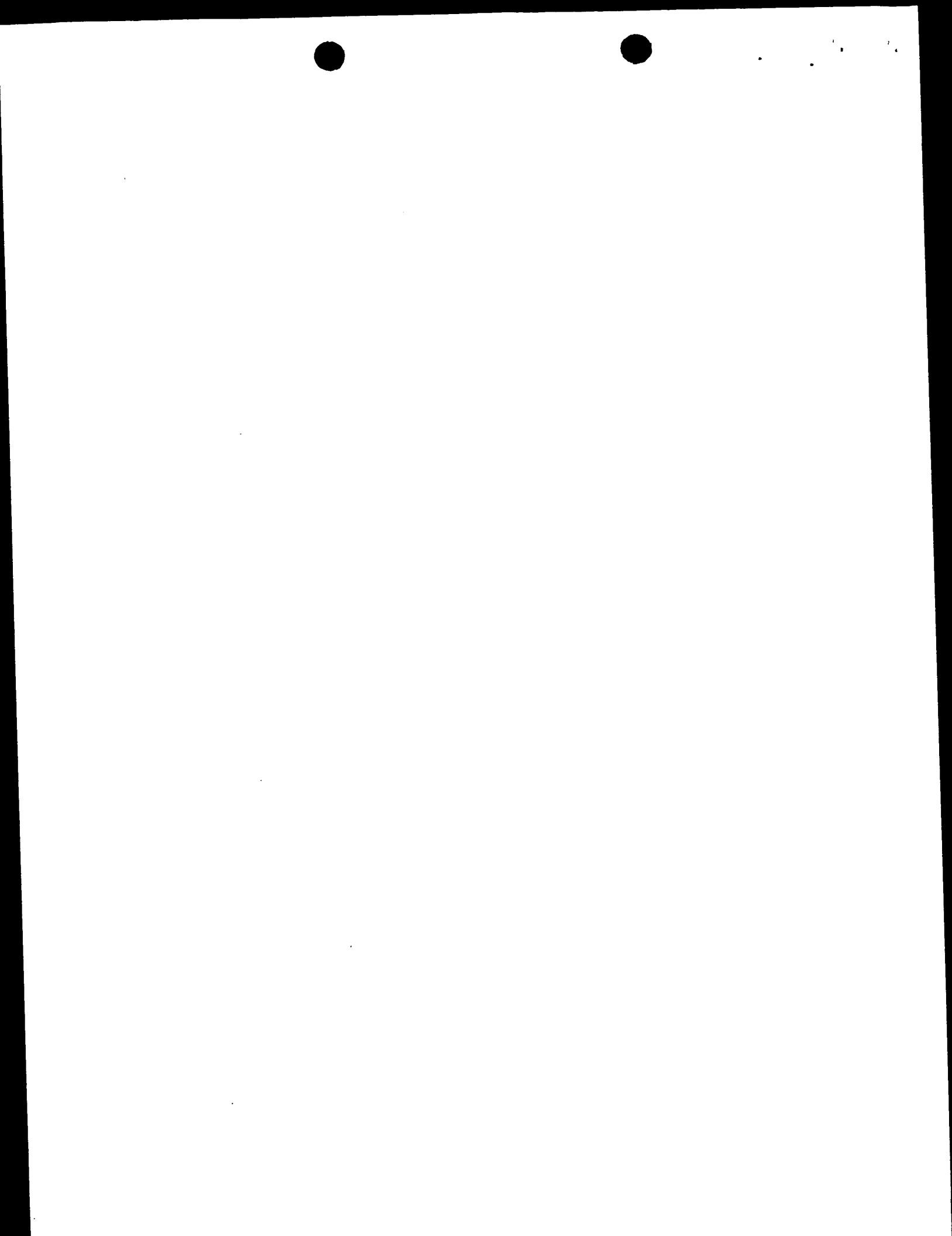
Hammond, A



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/FR 99/01272

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 May 1996 (1996-05-23) *examples ; page 7, lines 12-13 ; page 8, lines 1-2 * page 4, line 10-27	1-40, 42, 43
X	WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE ;PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 December 1997 (1997-12-11) examples 5,10	1-40, 42, 43
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 October 1991 (1991-10-02) claims 1,2; examples 1-5	1-40, 42, 43



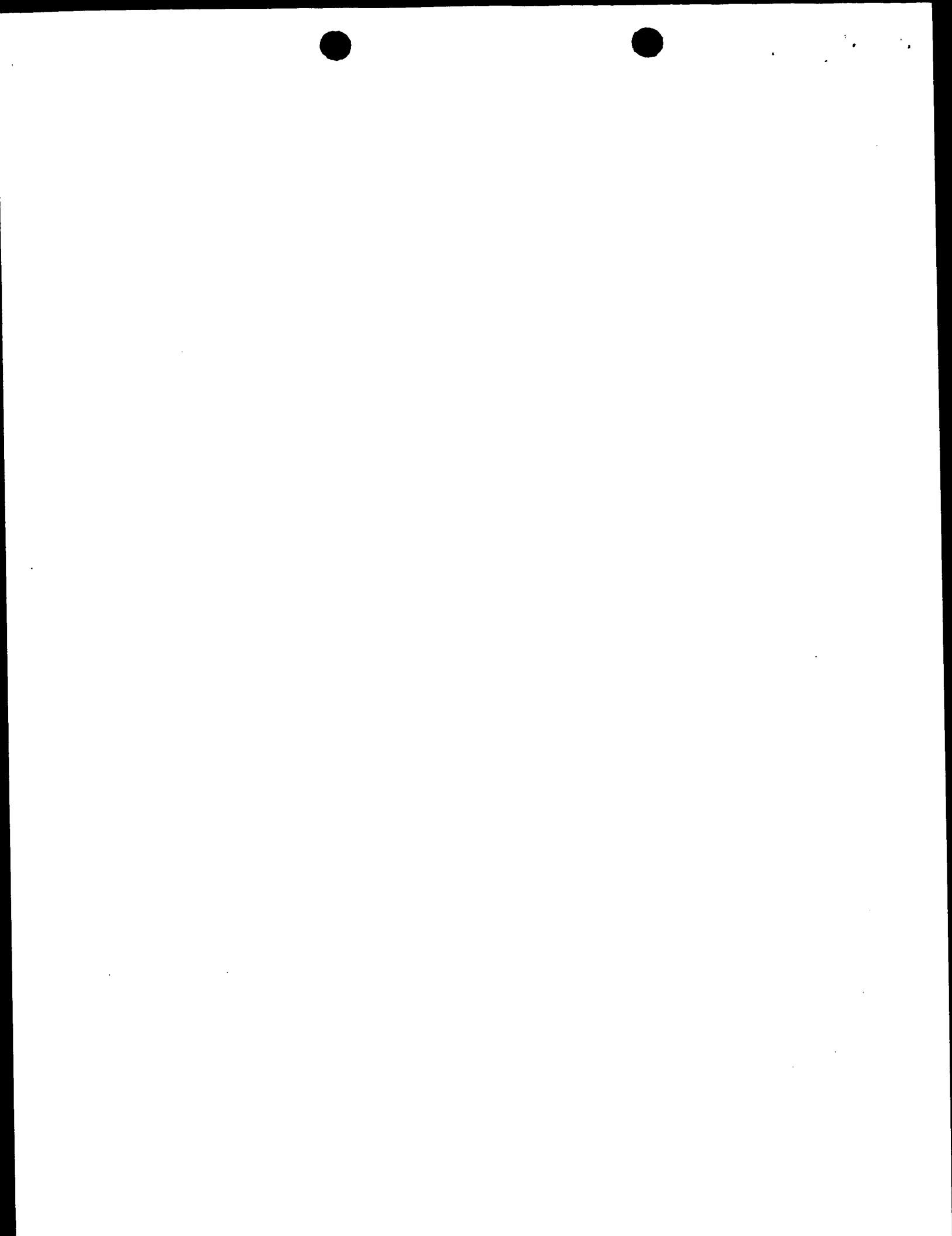
# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01272

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0903354	A 24-03-1999	FR	2768738 A	26-03-1999
		FR	2768739 A	26-03-1999
		CN	1214351 A	21-04-1999
		NO	984271 A	22-03-1999
EP 0726280	A 14-08-1996	FR	2730241 A	09-08-1996
		AT	179186 T	15-05-1999
		AU	4722096 A	27-08-1996
		CA	2168820 A	08-08-1996
		CA	2168821 A	08-08-1996
		CA	2185164 A	15-08-1996
		CN	1134946 A	06-11-1996
		CN	1134945 A	06-11-1996
		CN	1145625 A	19-03-1997
		DE	69602138 D	27-05-1999
		EP	0726289 A	14-08-1996
		EP	0760824 A	12-03-1997
		EP	0832902 A	01-04-1998
		FI	960545 A	08-08-1996
		FI	960546 A	08-08-1996
		FI	963982 A	04-10-1996
		FR	2730240 A	09-08-1996
		WO	9624620 A	15-08-1996
		JP	8239434 A	17-09-1996
		JP	8239510 A	17-09-1996
		JP	9511786 T	25-11-1997
		NO	960478 A	08-08-1996
		NO	960479 A	08-08-1996
		NO	964215 A	04-10-1996
		SG	50421 A	20-07-1998
WO 9726944	A 31-07-1997	US	5775430 A	07-07-1998
		AU	1582697 A	20-08-1997
		US	5848651 A	15-12-1998
WO 9615166	A 23-05-1996	DE	4440675 A	15-05-1996
		DE	59503546 D	15-10-1998
		EP	0792298 A	03-09-1997
		ES	2120776 T	01-11-1998
		JP	10508651 T	25-08-1998
		US	5910553 A	08-06-1999
WO 9746693	A 11-12-1997	FR	2749323 A	05-12-1997
		AU	3098097 A	05-01-1998
		EP	0910656 A	28-04-1999
DD 294493	A 02-10-1991	NONE		



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Inde Internationale No  
PCT/FR 99/01272

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08F279/02 C08L51/04 C08F291/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C08F C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 mars 1999 (1999-03-24) le document en entier ---	1-40, 42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 2, ligne 23 - page 5, ligne 3; revendications 1-13; exemples 1-7 ---	1-40, 42, 43
X	WO 97 26944 A (MIJA IND INC ; MCSHEFFREY BRENDAN T (US)) 31 juillet 1997 (1997-07-31) * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 11 ; page 7, ligne 20-31 * page 2, ligne 20 - page 7, ligne 2 ---	1-40, 42, 43

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou créé pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 juillet 1999

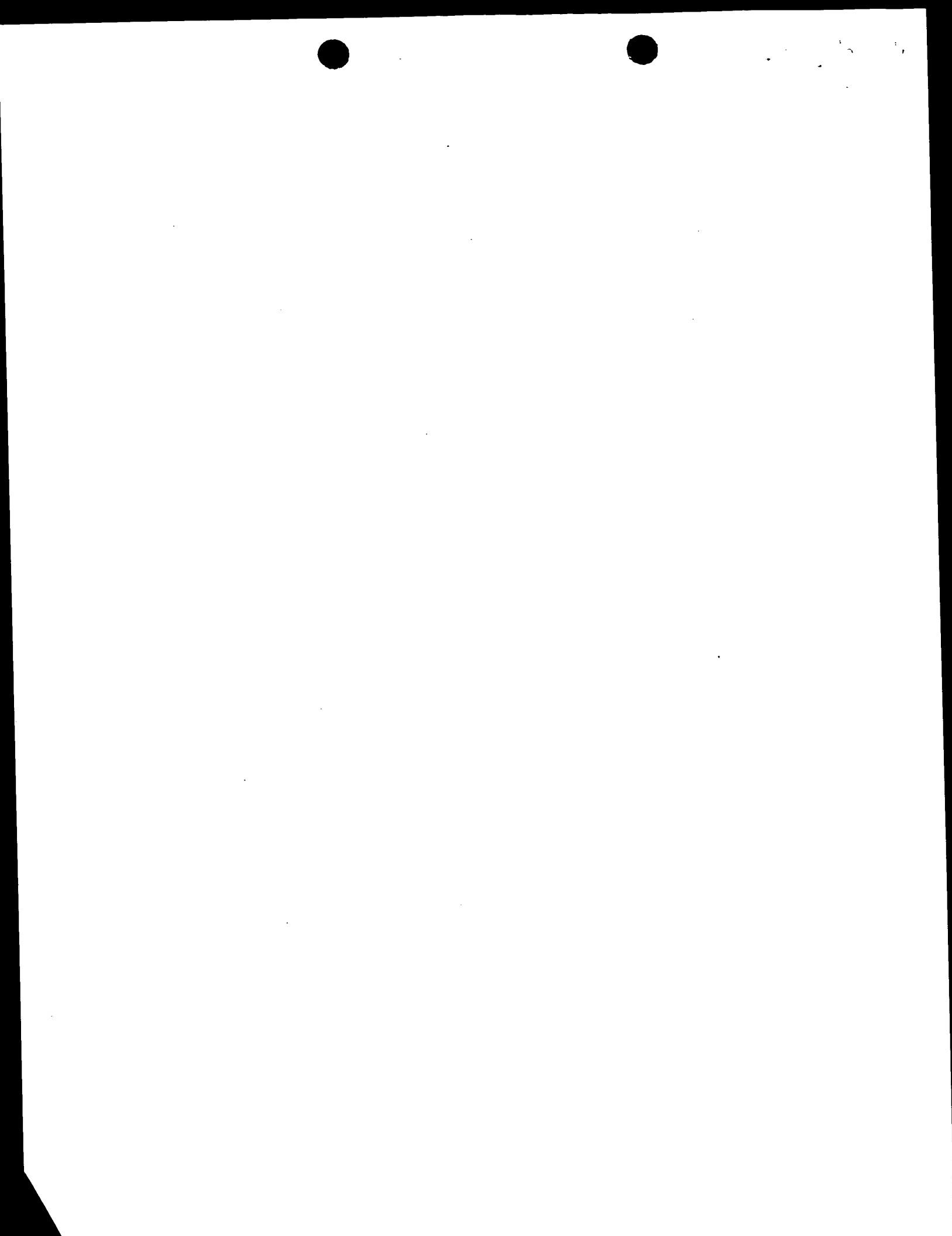
Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/07/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

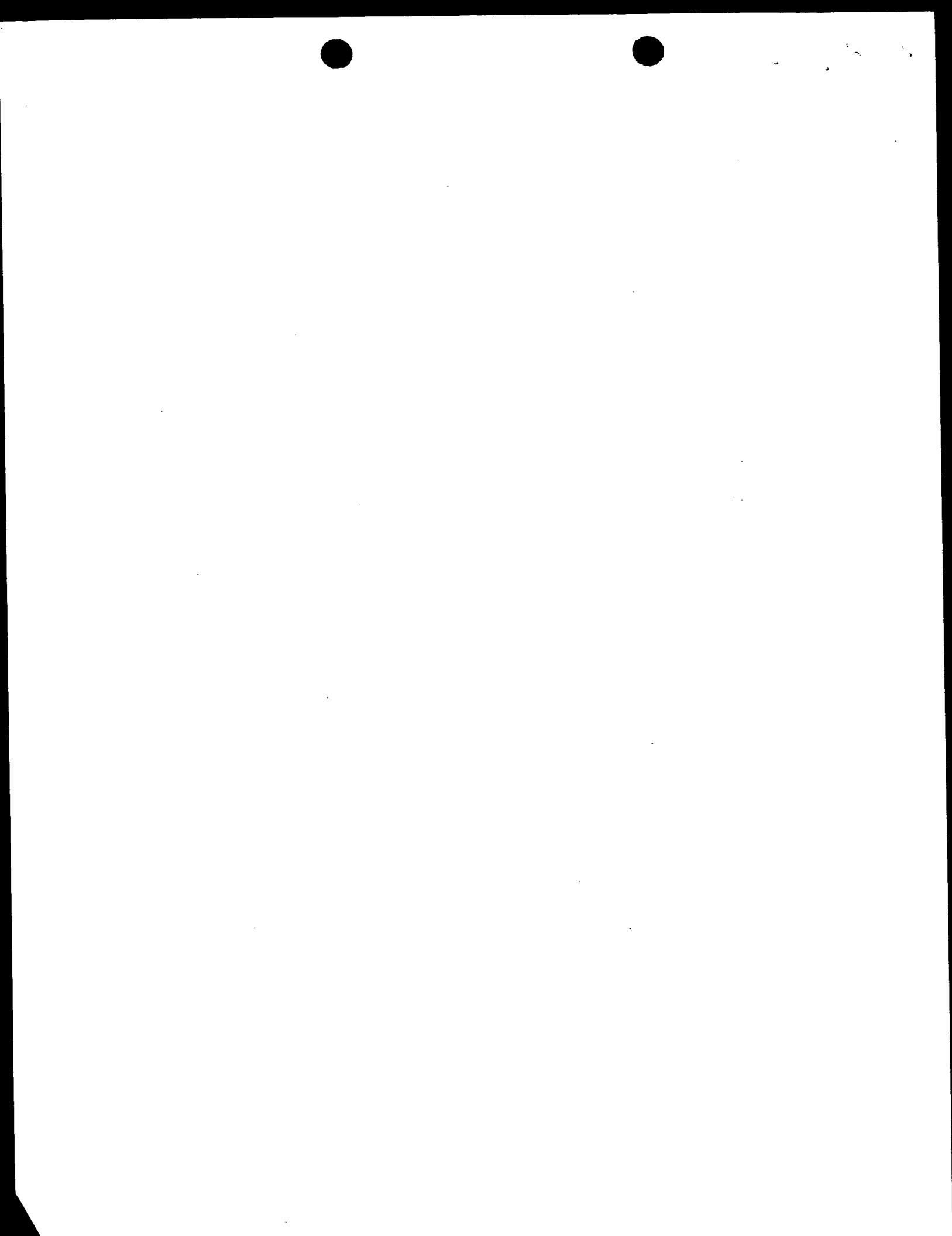
Hammond, A



**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

C. (suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  
PCT/FR 99/01272

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, ligne 12-13 ; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27 —	1-40, 42, 43
X	WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE ;PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10 —	1-40, 42, 43
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02) revendications 1,2; exemples 1-5 —	1-40, 42, 43



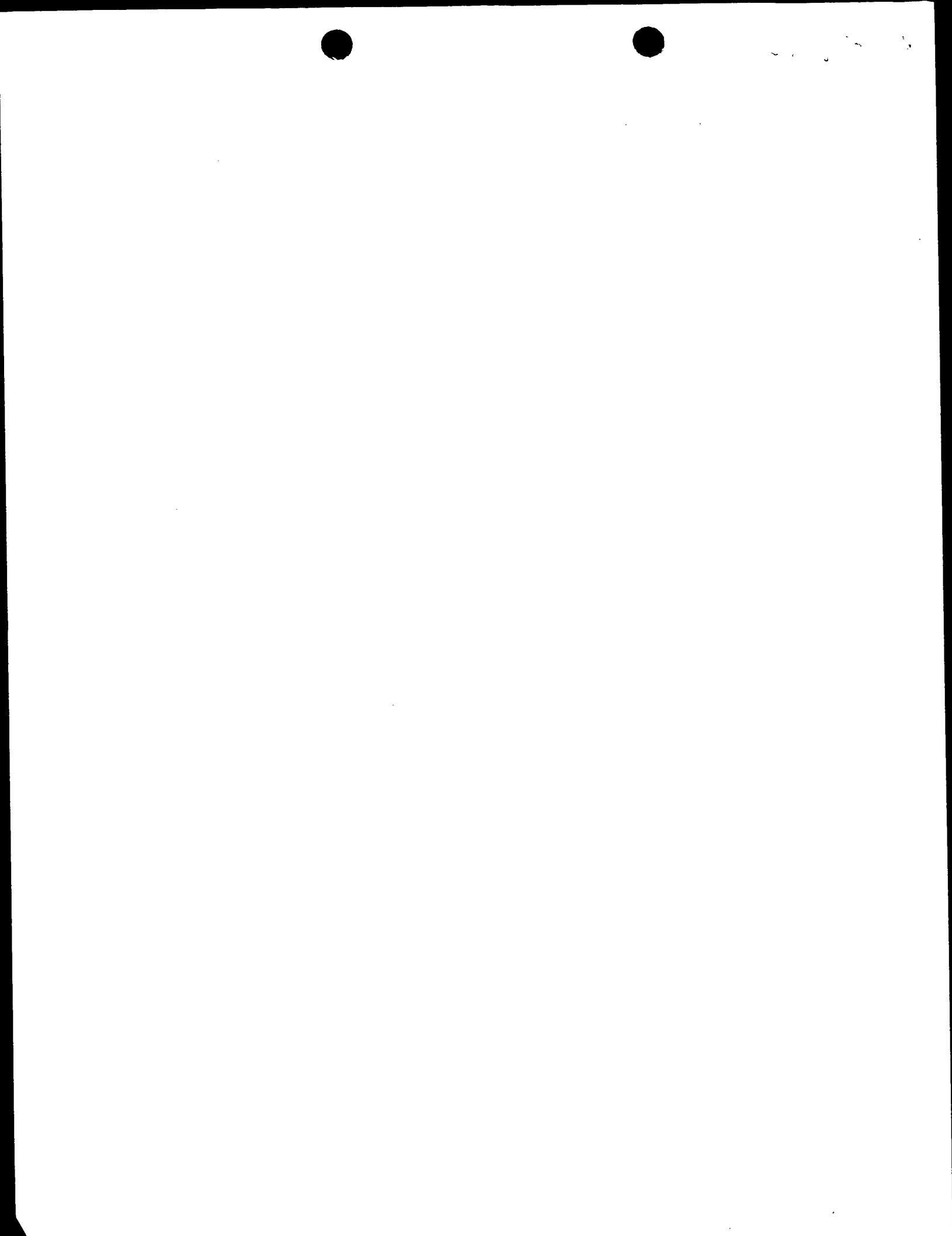
# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

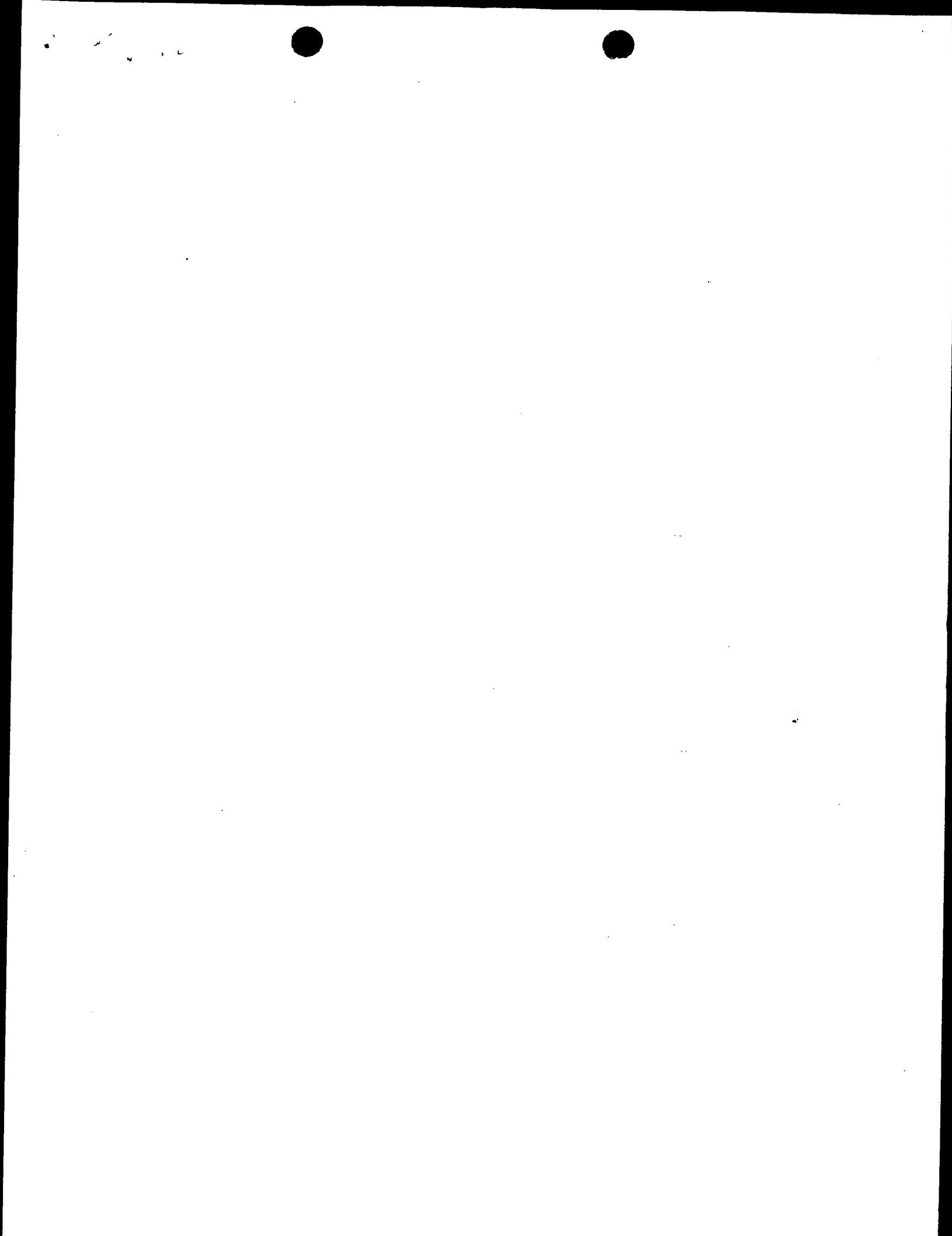
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

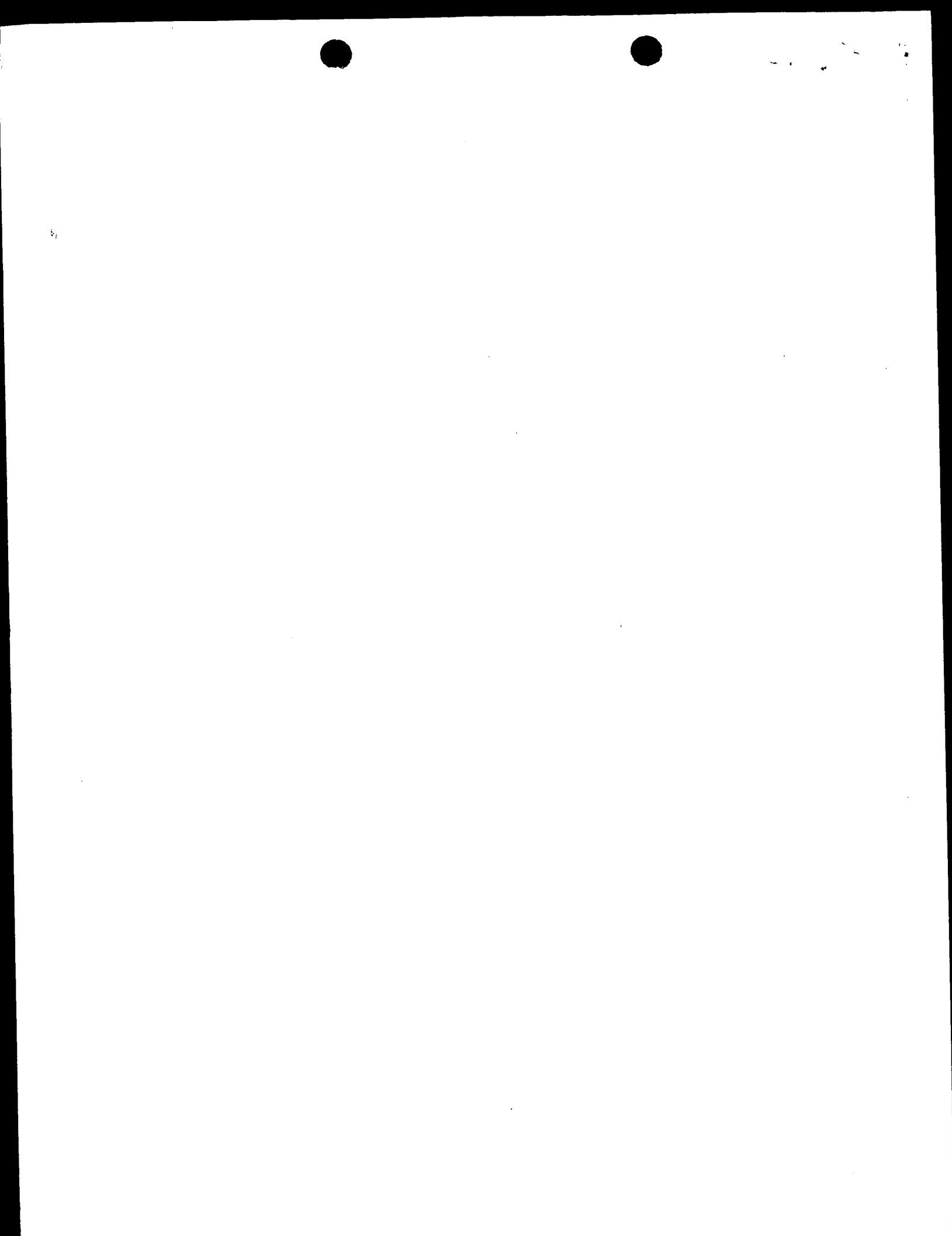
Demande internationale No

PCT/FR 99/01272

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0903354 A	24-03-1999	FR 2768738 A FR 2768739 A CN 1214351 A NO 984271 A	26-03-1999 26-03-1999 21-04-1999 22-03-1999
EP 0726280 A	14-08-1996	FR 2730241 A AT 179186 T AU 4722096 A CA 2168820 A CA 2168821 A CA 2185164 A CN 1134946 A CN 1134945 A CN 1145625 A DE 69602138 D EP 0726289 A EP 0760824 A EP 0832902 A FI 960545 A FI 960546 A FI 963982 A FR 2730240 A WO 9624620 A JP 8239434 A JP 8239510 A JP 9511786 T NO 960478 A NO 960479 A NO 964215 A SG 50421 A	09-08-1996 15-05-1999 27-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 15-08-1996 06-11-1996 06-11-1996 19-03-1997 27-05-1999 14-08-1996 12-03-1997 01-04-1998 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 09-08-1996 15-08-1996 17-09-1996 17-09-1996 25-11-1997 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 20-07-1998
WO 9726944 A	31-07-1997	US 5775430 A AU 1582697 A US 5848651 A	07-07-1998 20-08-1997 15-12-1998
WO 9615166 A	23-05-1996	DE 4440675 A DE 59503546 D EP 0792298 A ES 2120776 T JP 10508651 T US 5910553 A	15-05-1996 15-10-1998 03-09-1997 01-11-1998 25-08-1998 08-06-1999
WO 9746693 A	11-12-1997	FR 2749323 A AU 3098097 A EP 0910656 A	05-12-1997 05-01-1998 28-04-1999
DD 294493 A	02-10-1991	AUCUN	







SEARCHED BY  
AUT 34 AND IT

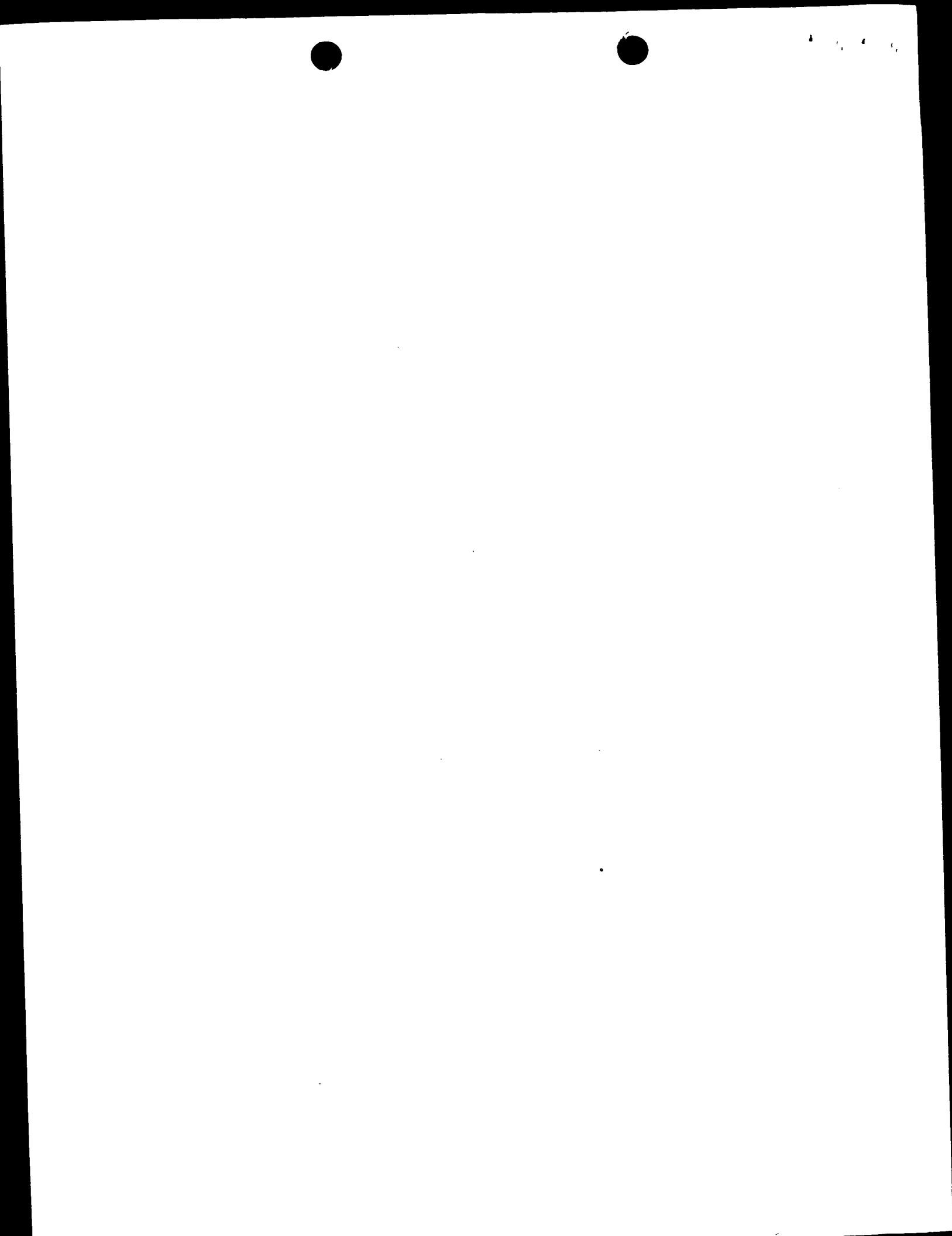
## CLAIMS

1. Process for the preparation of a composition comprising a vinylaromatic polymer matrix surrounding rubber nodules, comprising a step of polymerizing a vinylaromatic monomer in the presence of a rubber, of a polymerization initiator and of a stable free radical, said step being such that
  - if (SFR) represents the number of moles of stable free radical in the polymerization mixture,
  - if  $F_{SFR}$  represents the functionality of the stable free radical, i.e. the number of sites on the same molecule of stable free radical having the stable free radical state,
  - if (INIT) represents the number of moles of polymerization initiator in the polymerization mixture, and
  - if  $F_{INIT}$  represents the functionality of the initiator, i.e. the number of sites having the free radical state that each molecule of initiator is capable of generating, then:

$$0.05 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{INIT} \times (INIT)} < 1.$$

- 25 2. Process according to the previous claim, characterized in that

$$0.05 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{INIT} \times (INIT)} < 0.5.$$



3. Process according to one of the preceding claims, characterized in that, if (RU) represents the number of moles of rubber,

5

$$0.1 < \frac{(SFR) \times F_{SFR}}{(RU)} < 10.$$

4. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the ratio of (INIT)  $\times F_{INIT}$  to the molar amount of vinylaromatic monomer ranges from  $1 \times 10^{-5}$  to  $1 \times 10^{-2}$ .

10

5. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the ratio of (INIT)  $\times F_{INIT}$  to the molar amount of vinylaromatic monomer is greater than  $2 \times 10^{-4}$ .

15

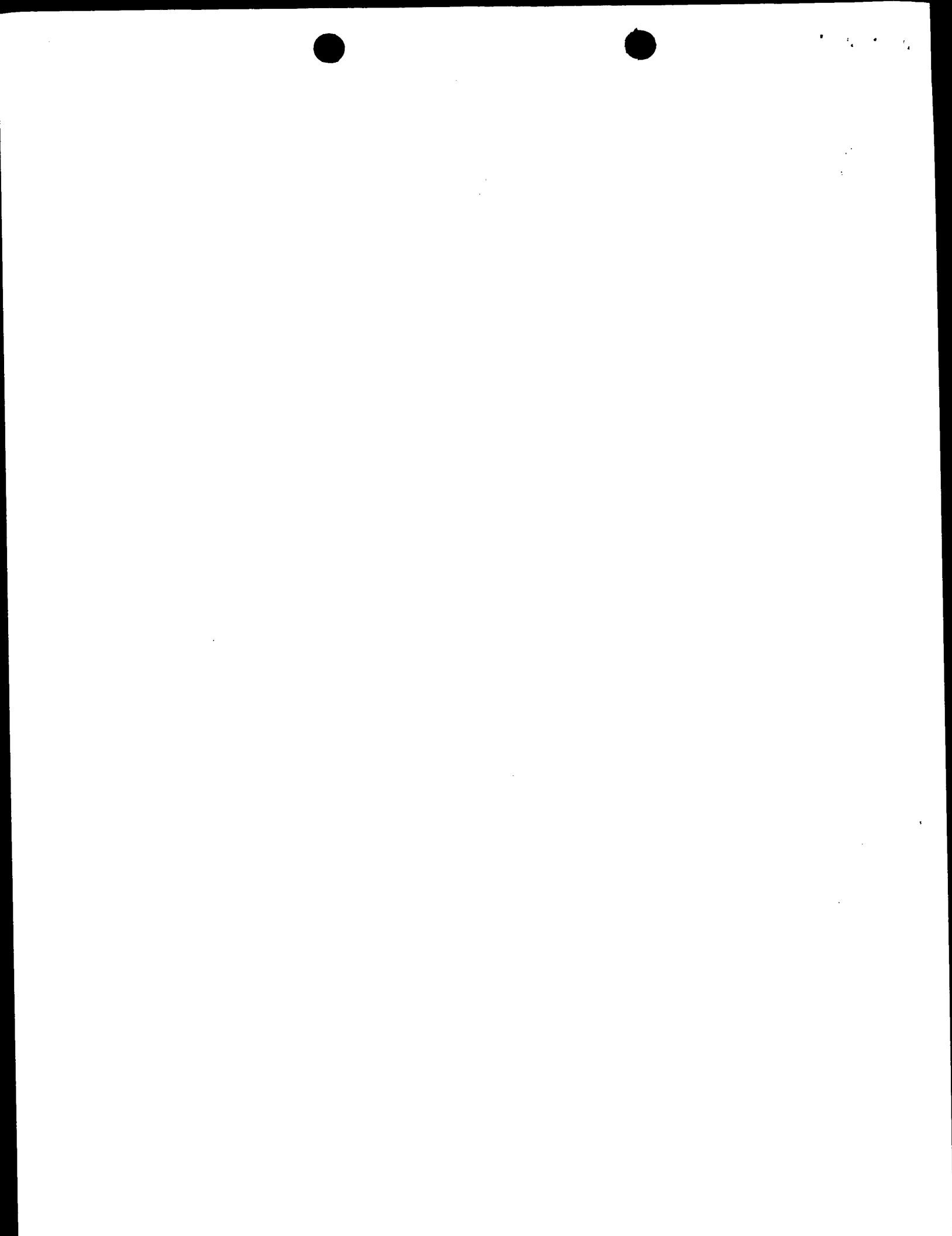
6. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the ratio of (INIT)  $\times F_{INIT}$  to the molar amount of vinylaromatic monomer is greater than  $4 \times 10^{-4}$ .

7. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the ratio of (INIT)  $\times F_{INIT}$  to the molar amount of vinylaromatic monomer is greater than  $6 \times 10^{-4}$ .

20

8. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the polymerization mixture during the step of the process comprises, per 100 parts by weight of vinylaromatic monomer, 2 to 35 parts by weight of rubber and 0 to 5 parts by weight of solvent.

25



RECORDED BY  
ATT OF JUDGMENT

9. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the rubber has a weight-average molecular mass ranging from 110,000 to 350,000 and a number-average molecular mass ranging 5 from 50,000 to 250,000, and in that the matrix of vinylaromatic polymer has a weight-average molecular mass ranging from 90,000 to 250,000.

10. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the rubber 10 nodules have partially both a salami and/or labyrinth morphology and partially both an onion and/or capsule morphology.

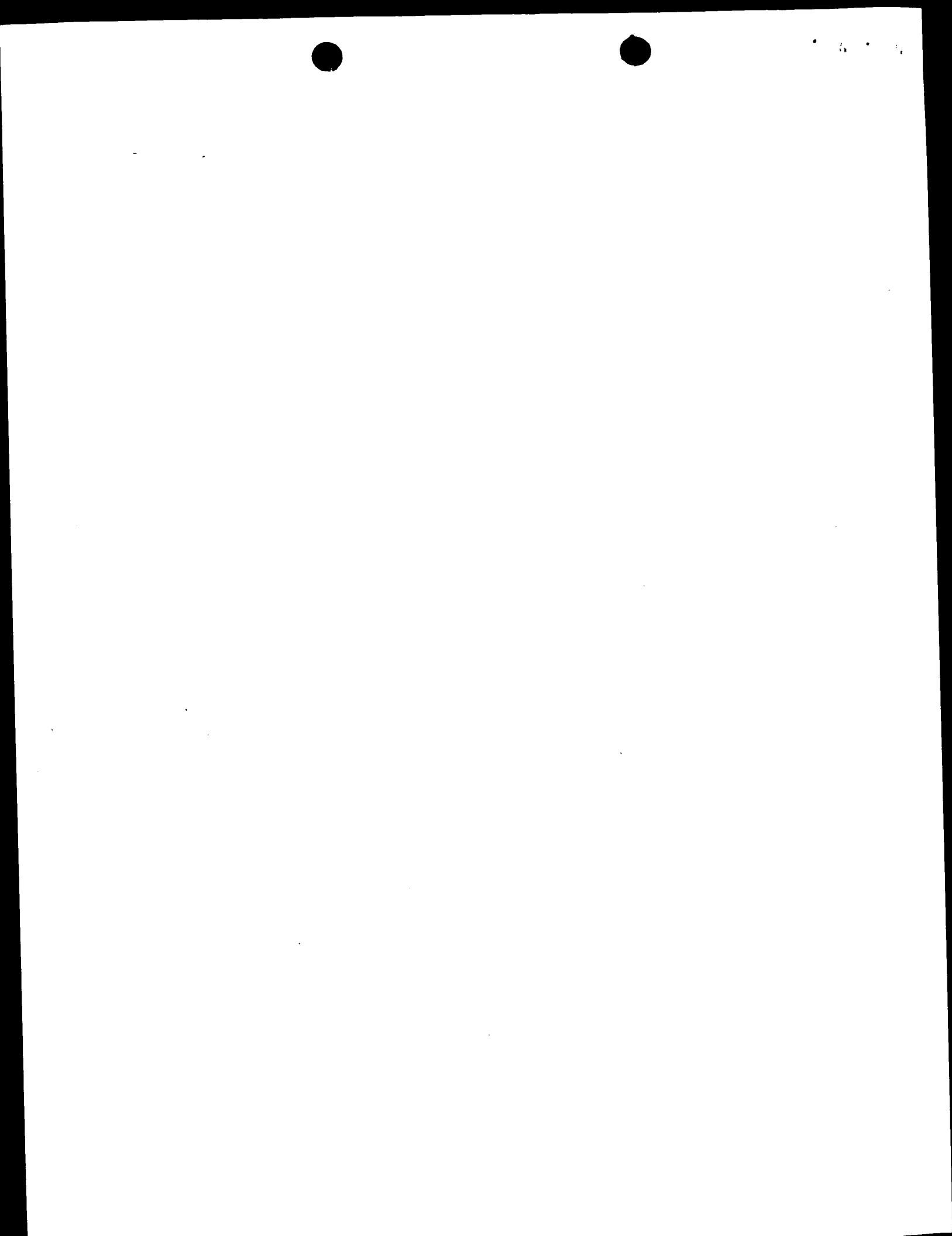
11. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the composition 15 is such that, in one of its sections,

- 20 to 60% of the total area occupied by the particles corresponds to particles having an equivalent diameter ranging from 0.1 to 1  $\mu\text{m}$ ,

20 - 5 to 20% of the total area occupied by the particles corresponds to particles having an equivalent diameter ranging from 1 to 1.6  $\mu\text{m}$ , and

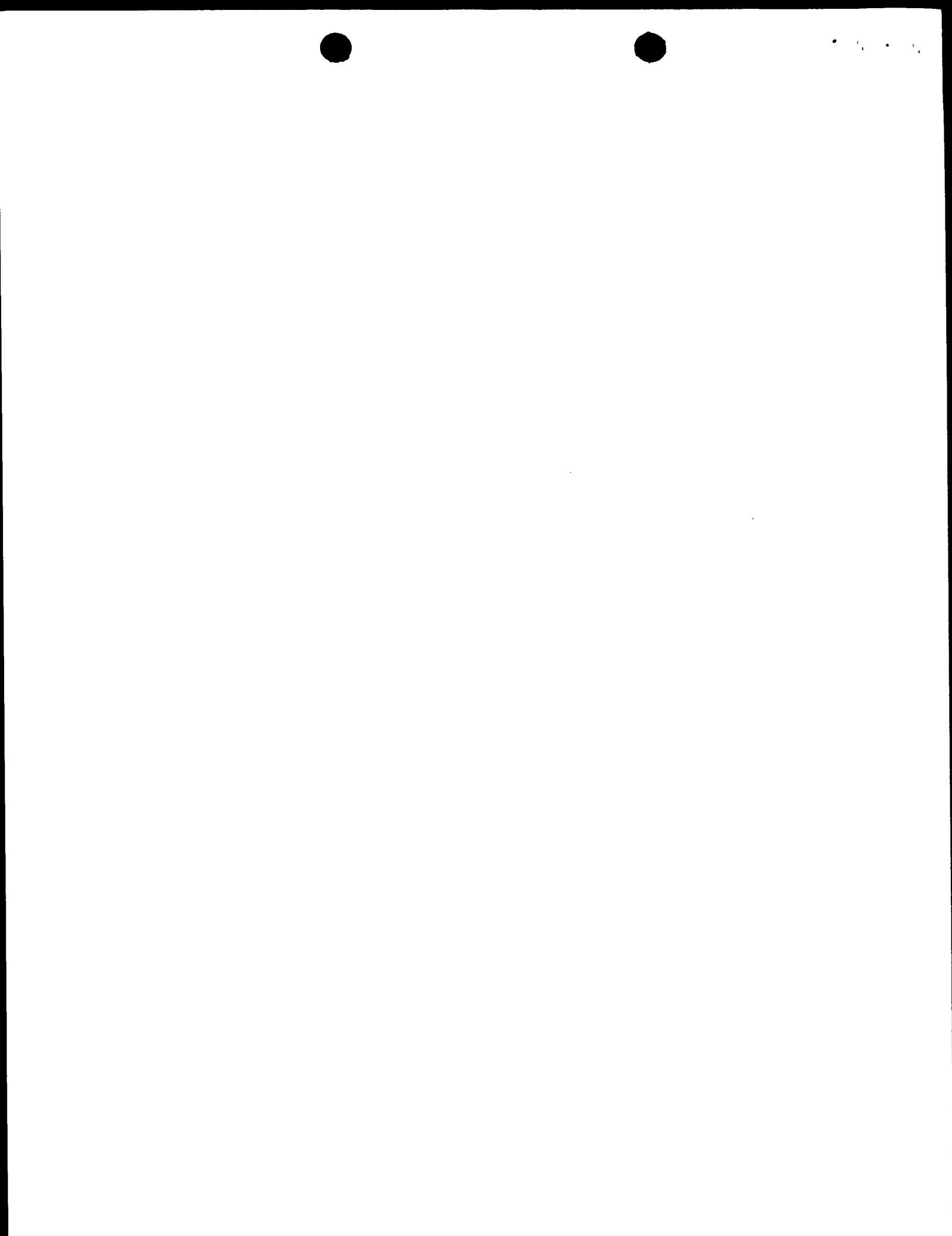
- 20 to 75% of the total area occupied by the particles corresponds to particles having an equivalent diameter of greater than 1.6  $\mu\text{m}$ .

25 12. Process according to the preceding claim, characterized in that:



SEARCHED BY  
APT 34 ANDT

- in the 0.1 to 1  $\mu\text{m}$  size range, more than 95% of the particles have the salami or capsule morphology,
  - in the 1 to 1.6  $\mu\text{m}$  size range, more than 95% of the particles have the salami morphology, and
    - in the greater than 1.6  $\mu\text{m}$  size range, more than 95% of the particles have the ~~salami~~ morphology.
13. Process according to Claim 11, characterized in that
- 10 - in the 0.1 to 1  $\mu\text{m}$  size range, more than 95% of the particles have the capsule or onion or labyrinth morphology,
- 15 - in the 1 to 1.6  $\mu\text{m}$  size range, more than 95% of the particles have the onion or labyrinth morphology, and
- 20 - in the greater than 1.6  $\mu\text{m}$  size range, more than 95% of the particles have the labyrinth morphology.
14. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the distribution of the equivalent diameters of nodules is bimodal.
- 25 15. Process according to one of Claims 10 to 14, characterized in that the rubber has, as a 5% by weight solution in styrene, a viscosity at 25°C ranging from 60 to 300 mPa.s.
16. Process according to one of Claims 10 to 15, characterized in that the rubber has a weight-



average molecular mass ranging from 175,000 to 350,000 and a number-average molecular mass ranging from 70,000 to 250,000.

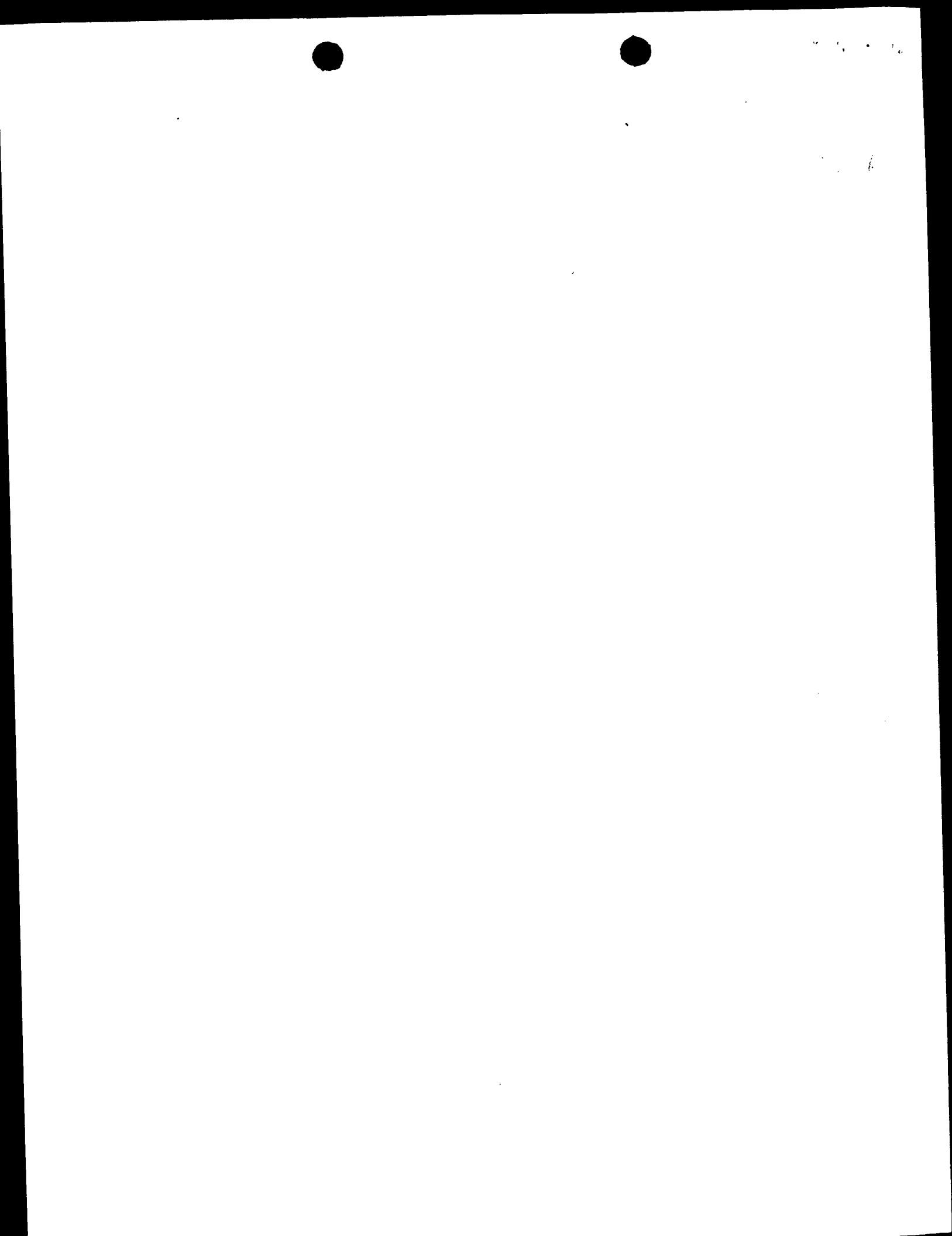
17. Process according to the preceding  
5 claim, characterized in that the rubber has a weight-average molecular mass ranging from 200,000 to 300,000 and a number-average molecular mass ranging from 90,000 to 200,000.

18. Process according to one of Claims 1 to  
10 9, characterized in that the composition is such that, in one of its sections, at least 90% of the total area occupied by the particles corresponds to capsules having an equivalent diameter ranging from 0.1 to 1  $\mu\text{m}$ .

19. Process according to the preceding  
15 claim, characterized in that the rubber has, as a 5% by weight solution in styrene, a viscosity at 25°C ranging from 15 to 60 mPa.s.

20. Process according to Claim 18 or 19,  
characterized in that the rubber has a weight-average  
20 molecular mass ranging from 110,000 to 200,000 and a number-average molecular mass ranging from 50,000 to 200,000.

21. Process according to the preceding  
claim, characterized in that the rubber has a weight-  
25 average molecular mass ranging from 150,000 to 200,000 and a number-average molecular mass ranging from 70,000 to 150,000.



REPLACED BY  
ART 3A AND T

22. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the rubber is a homopolybutadiene.

23. Process according to one of the 5 preceding claims, characterized in that the stable free radical is not introduced into the polymerization mixture in a form bonded to the rubber.

24. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the initiator 10 is chosen from diacyl peroxides, peroxy esters, dialkyl peroxides and peroxy acetals.

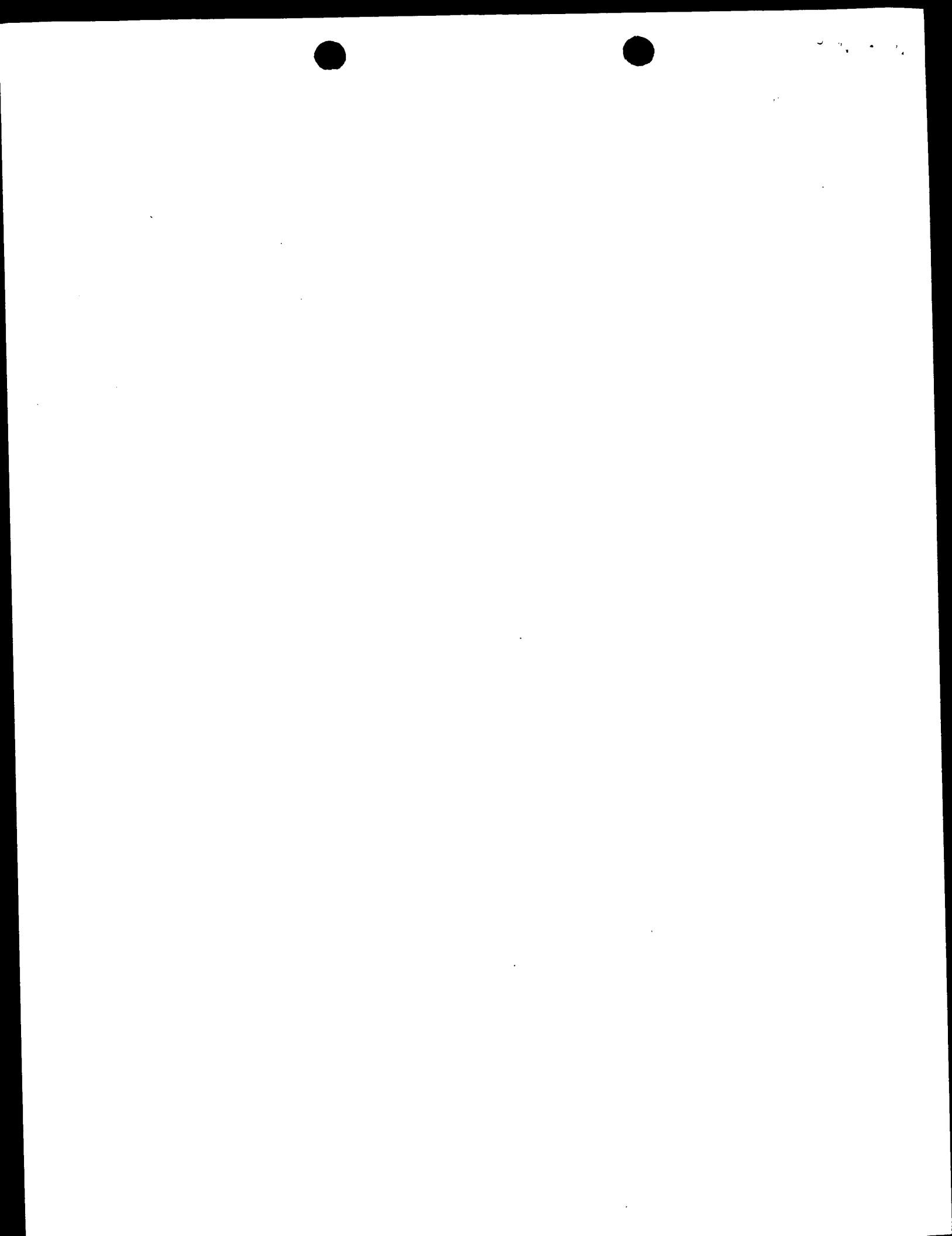
25. Process according to the preceding claim, characterized in that the initiator generates at least one tert-butyloxy radical.

15 26. Process according to the preceding claim, characterized in that the initiator is one of the following:

- isopropyl tert-butyl peroxy carbonate,
- 1,1-bis(tert-butyperoxy)cyclohexane,
- 20 - 1-1,1-bis(tert-butyperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane.

27. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the polymerization step is carried out at least partially 25 at 80 to 140°C.

28. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the



polymerization step is carried out at least partially at 90 to 130°C.

29. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the
- 5 polymerization step is carried out at least partially, before phase inversion, at a temperature T such that  $T_{\text{d}} - 20^{\circ}\text{C} < T < T_{\text{d}} + 20^{\circ}\text{C}$ , in which  $T_{\text{d}}$  represents the temperature at which 50% of the initiator is decomposed in one hour.

- 10 30. Process according to the preceding claim, characterized in that the step is carried out at least partially at a temperature T such that  $T_{\text{d}} - 10^{\circ}\text{C} < T < T_{\text{d}} + 10^{\circ}\text{C}$ .

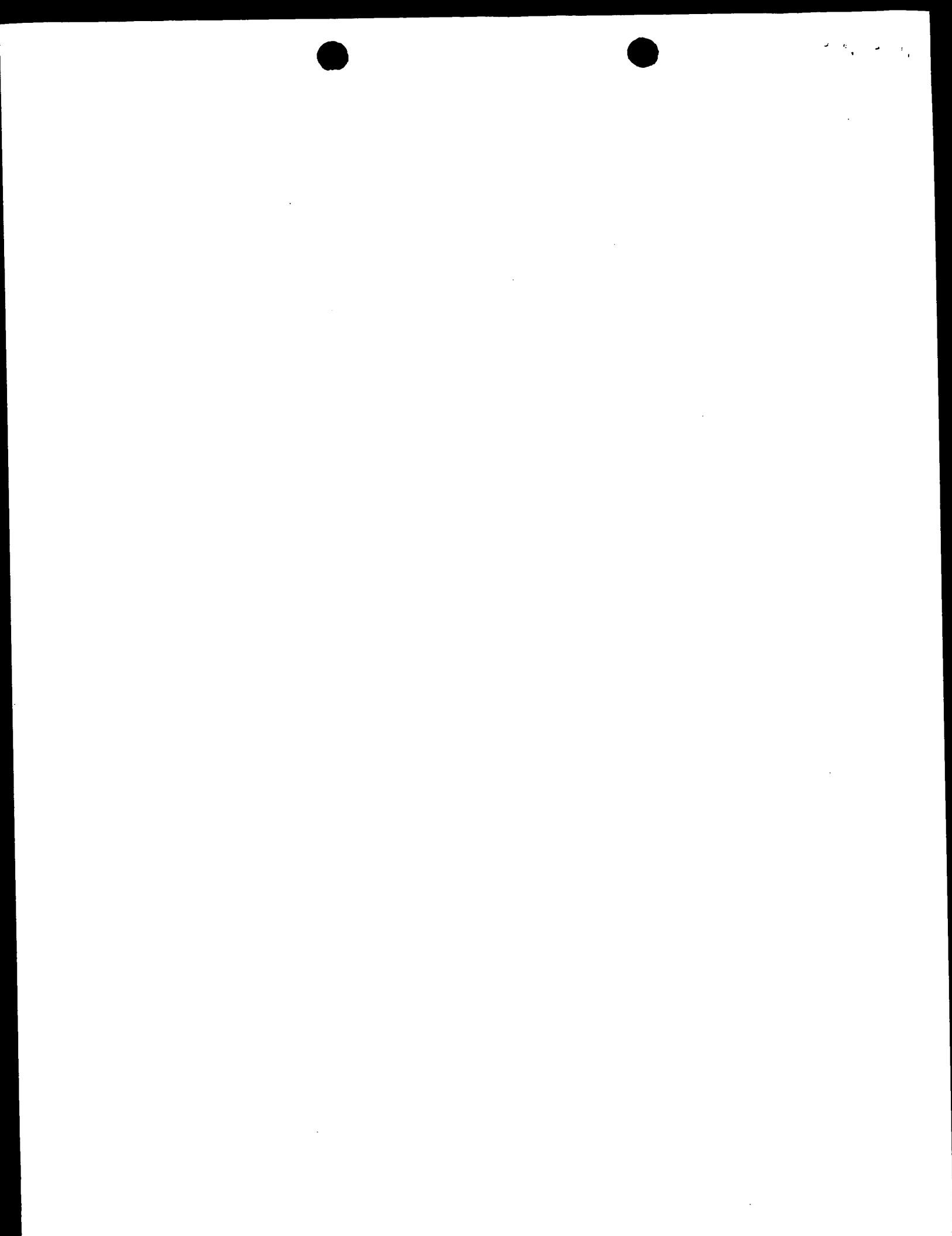
31. Process according to one of the
- 15 preceding claims, characterized in that the polymerization initiator is added to the polymerization mixture after phase inversion.

32. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the
- 20 vinylaromatic monomer is styrene.

33. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the polymerization is carried out continuously so that the phase inversion takes place in a plug-flow reactor.

- 25 34. Composition capable of being obtained by the process of one of the preceding claims.

35. Composition comprising a matrix of vinylaromatic polymer surrounding rubber nodules,



characterized in that the composition is such that, in one of its sections,

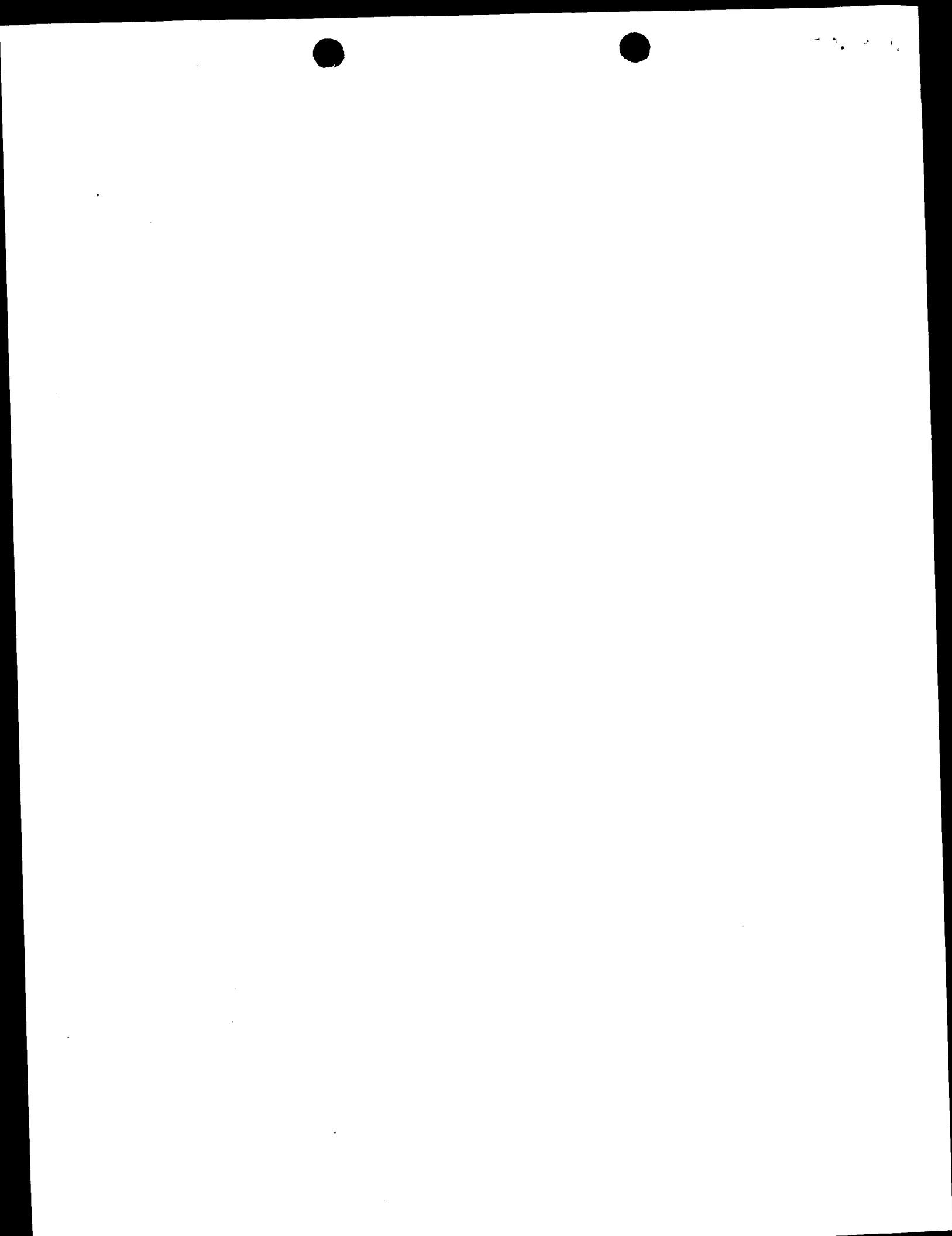
- 20 to 60% of the total area occupied by the particles corresponds to particles having an equivalent diameter ranging from 0.1 to 1  $\mu\text{m}$ ,
- 5 to 20% of the total area occupied by the particles corresponds to particles having an equivalent diameter ranging from 1 to 1.6  $\mu\text{m}$ , and
- 20 to 75% of the total area occupied by the particles corresponds to particles having an equivalent diameter of greater than 1.6  $\mu\text{m}$ .

36. Composition according to the preceding claim, characterized in that:

- in the 0.1 to 1  $\mu\text{m}$  size range, more than 95% of the particles have the salami or capsule morphology,
- in the 1 to 1.6  $\mu\text{m}$  size range, more than 95% of the particles have the salami morphology, and
- in the greater than 1.6  $\mu\text{m}$  size range, more than 95% of the particles have the salami morphology.

37. Composition according to Claim 35, characterized in that

- in the 0.1 to 1  $\mu\text{m}$  size range, more than 95% of the particles have the capsule or onion or labyrinth morphology,
- in the 1 to 1.6  $\mu\text{m}$  size range, more than 95% of the particles have the onion or labyrinth morphology, and



- in the greater than 1.6  $\mu\text{m}$  size range, more than 95% of the particles have the labyrinth morphology.

38. Composition according to one of Claims 5 34 to 37, characterized in that the distribution of the equivalent diameters of nodules is bimodal.

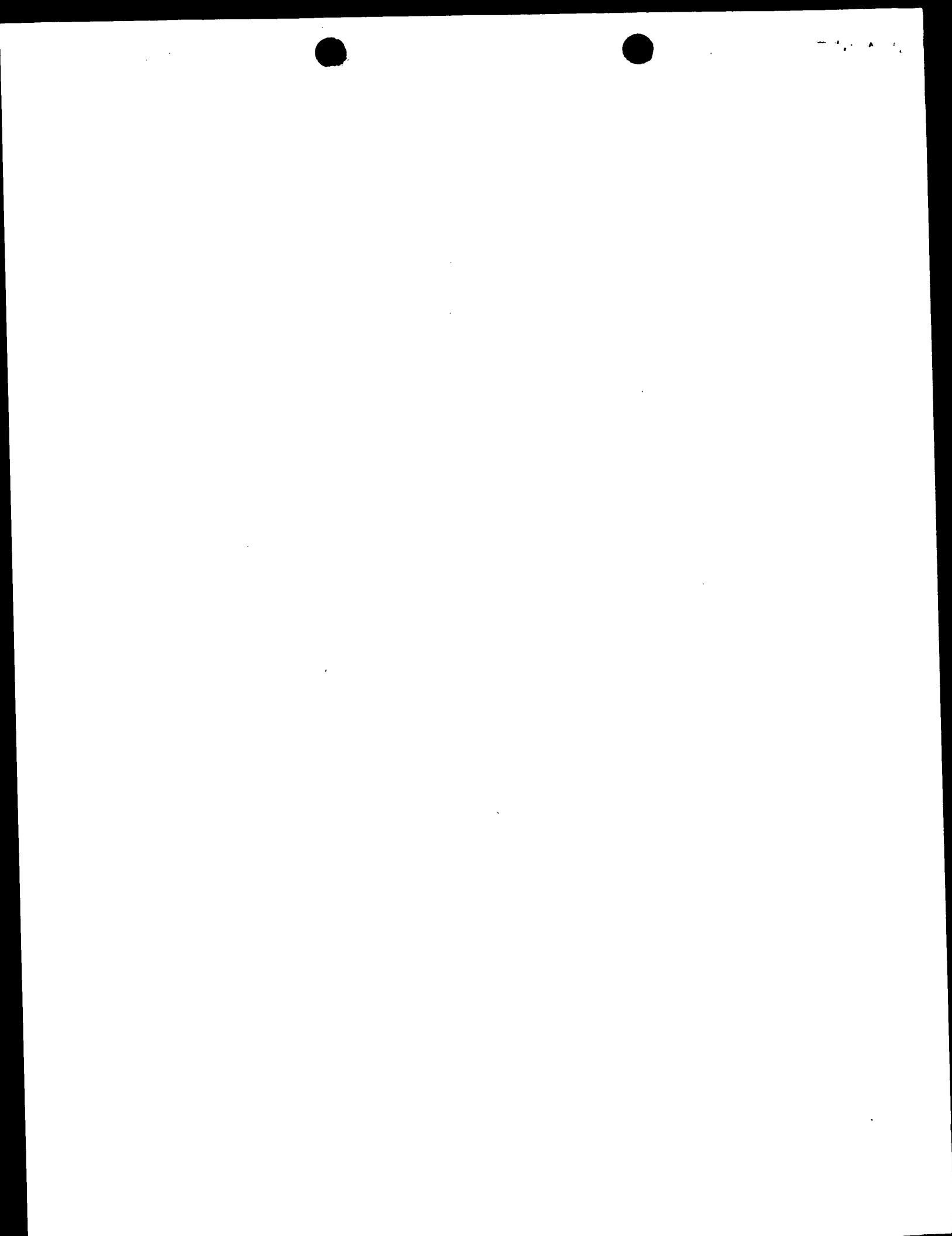
39. Composition according to one of Claims 34 to 38, characterized in that the melt index at 210°C with 5 kg is greater than 15, the Vicat softening 10 temperature (1 kg) is greater than 94 and the notched Izod impact strength is greater than 8.

40. Composition according to the preceding claim, characterized in that the Vicat softening temperature (1 kg) is greater than 94.5 and the notched 15 Izod impact strength is greater than 9.

41. Case for a television or a video recorder or a computer or a printer or a fax machine produced by injection moulding a composition of one of Claims 35 to 40.

20 42. Composition according to Claim 34, characterized in that the composition is such that, in one of its sections, at least 90% of the total area occupied by the particles corresponds to capsules having an equivalent diameter ranging from 0.1 to 1  $\mu\text{m}$ .

25 43. Composition according to one of Claims 35 to 40 and 42, characterized in that it comprises a stable free radical which is in a free form or in a form bonded to a polymer chain by a covalent bond.



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire CC/vm-AM1345	<b>POUR SUITE A DONNER</b>	voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après
Demande internationale n° PCT/FR 99/01272	Date du dépôt international (jour/mois/année) 31/05/1999	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 03/06/1998
Déposant ELF ATOCHEM S.A. et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feilles.

Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

## 1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
  - la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
  - contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
  - déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
  - remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
  - remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
  - La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
  - La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2.  Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3.  Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

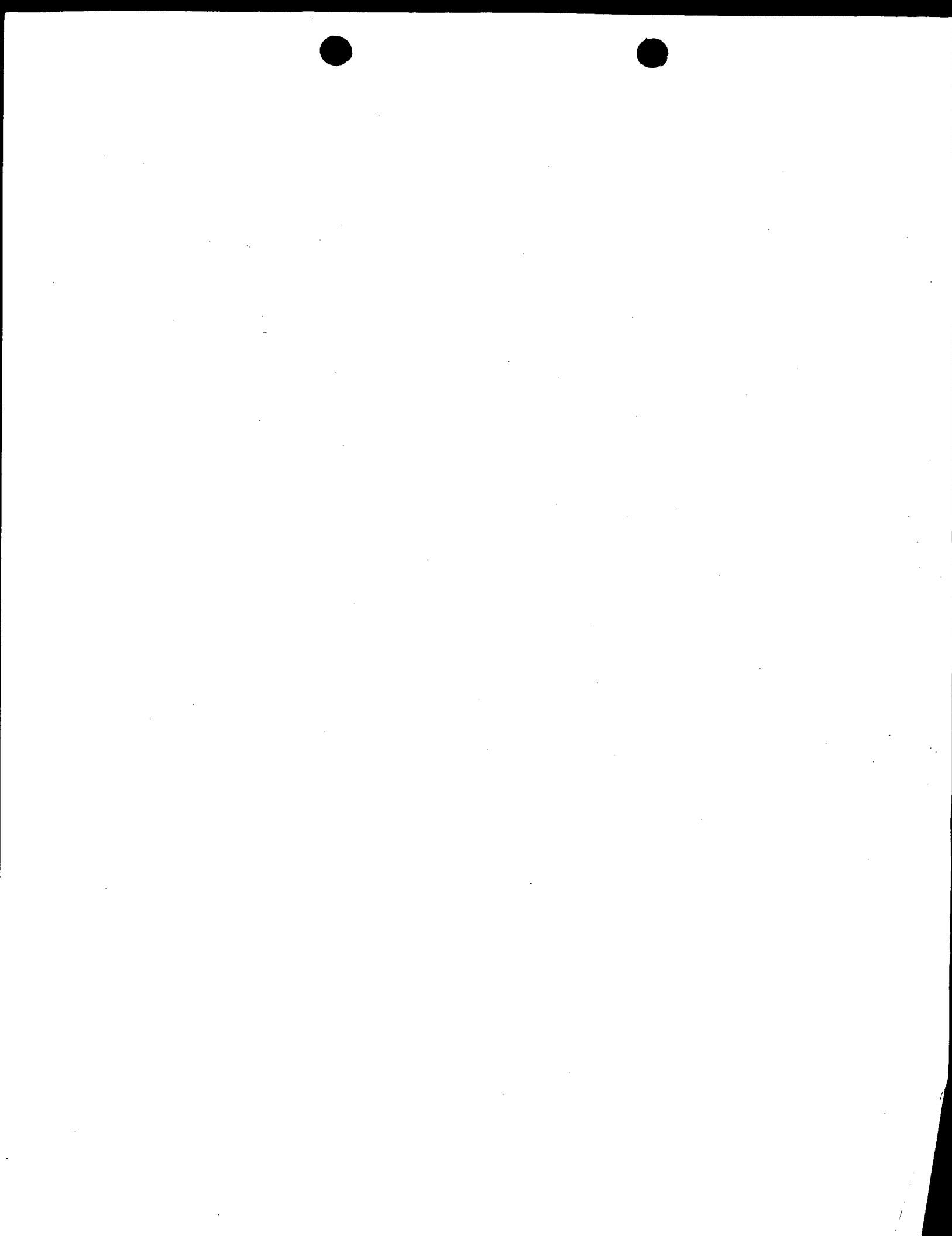
- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des **dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- suggérée par le déposant.
- parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

1-5

Aucune des figures n'est à publier.



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 99/01272

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08F279/02 C08L51/04 C08F291/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08F C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 mars 1999 (1999-03-24) le document en entier ---	1-40, 42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 2, ligne 23 - page 5, ligne 3; revendications 1-13; exemples 1-7 ---	1-40, 42, 43
X	WO 97 26944 A (MIJA IND INC ; MCSHEFFREY BRENDAN T (US)) 31 juillet 1997 (1997-07-31) * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 11 ; page 7, ligne 20-31 * page 2, ligne 20 - page 7, ligne 2 ---	1-40, 42, 43



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### ° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 juillet 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

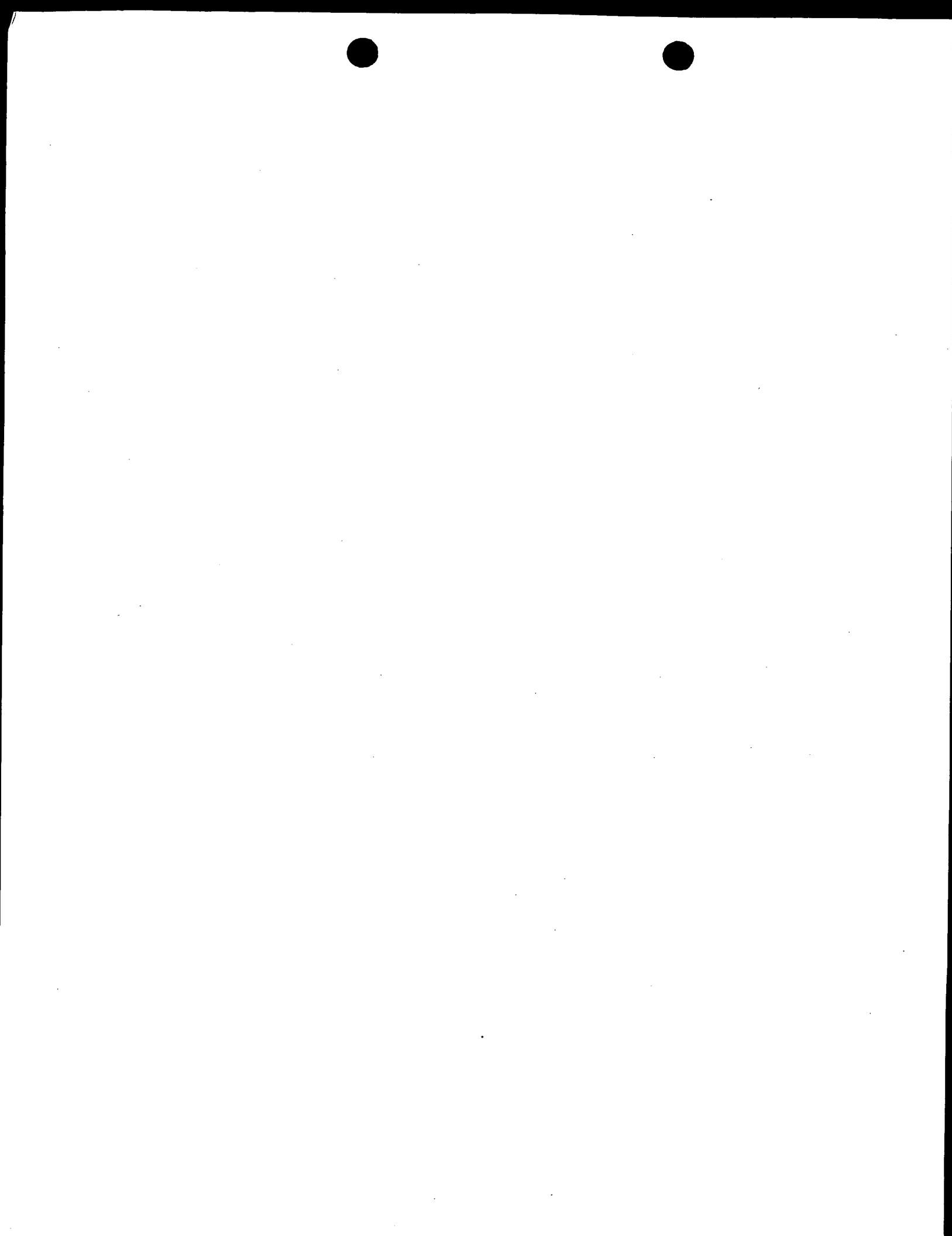
27/07/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A



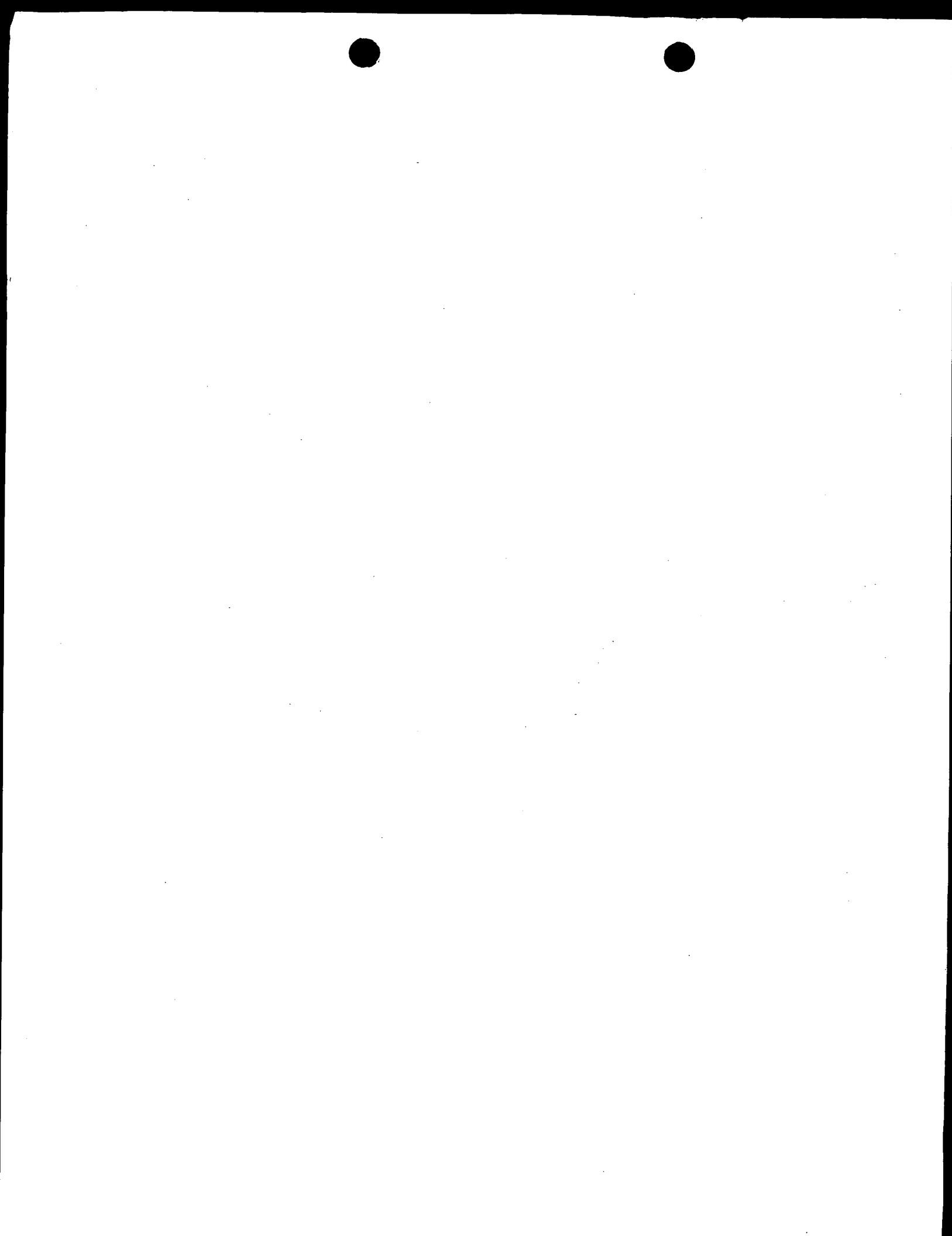
## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 99/01272

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, ligne 12-13 ; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27 ---	1-40,42, 43
X	WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE ;PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10 ---	1-40,42, 43
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02) revendications 1,2; exemples 1-5 -----	1-40,42, 43



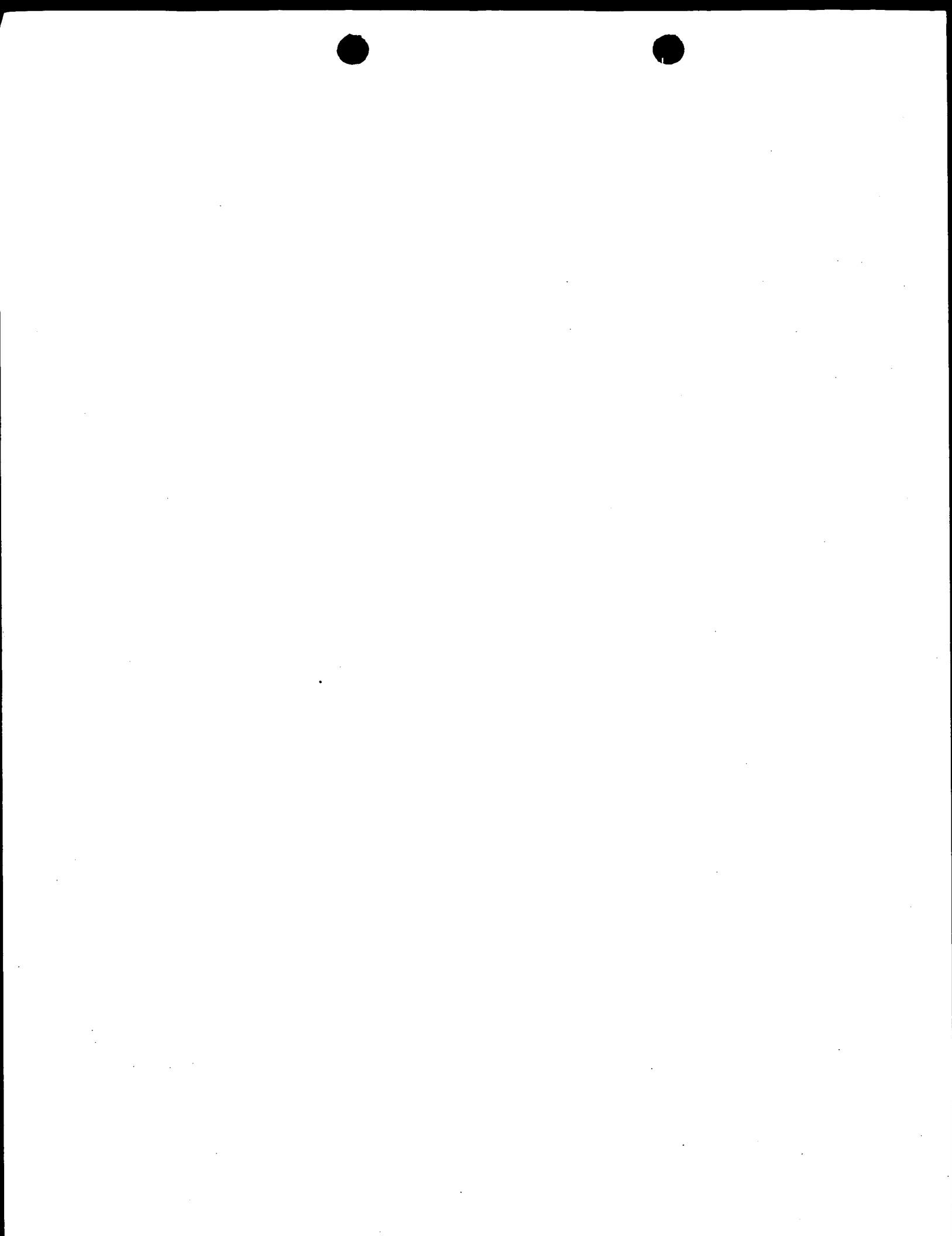
## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01272

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0903354	A	24-03-1999	FR	2768738 A	26-03-1999
			FR	2768739 A	26-03-1999
			CN	1214351 A	21-04-1999
			NO	984271 A	22-03-1999
EP 0726280	A	14-08-1996	FR	2730241 A	09-08-1996
			AT	179186 T	15-05-1999
			AU	4722096 A	27-08-1996
			CA	2168820 A	08-08-1996
			CA	2168821 A	08-08-1996
			CA	2185164 A	15-08-1996
			CN	1134946 A	06-11-1996
			CN	1134945 A	06-11-1996
			CN	1145625 A	19-03-1997
			DE	69602138 D	27-05-1999
			EP	0726289 A	14-08-1996
			EP	0760824 A	12-03-1997
			EP	0832902 A	01-04-1998
			FI	960545 A	08-08-1996
			FI	960546 A	08-08-1996
			FI	963982 A	04-10-1996
			FR	2730240 A	09-08-1996
			WO	9624620 A	15-08-1996
			JP	8239434 A	17-09-1996
			JP	8239510 A	17-09-1996
			JP	9511786 T	25-11-1997
			NO	960478 A	08-08-1996
			NO	960479 A	08-08-1996
			NO	964215 A	04-10-1996
			SG	50421 A	20-07-1998
WO 9726944	A	31-07-1997	US	5775430 A	07-07-1998
			AU	1582697 A	20-08-1997
			US	5848651 A	15-12-1998
WO 9615166	A	23-05-1996	DE	4440675 A	15-05-1996
			DE	59503546 D	15-10-1998
			EP	0792298 A	03-09-1997
			ES	2120776 T	01-11-1998
			JP	10508651 T	25-08-1998
			US	5910553 A	08-06-1999
WO 9746693	A	11-12-1997	FR	2749323 A	05-12-1997
			AU	3098097 A	05-01-1998
			EP	0910656 A	28-04-1999
DD 294493	A	02-10-1991	NONE		



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

BREVETS  
15 SEP 2000

PCT

WIPO

PCT

## RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire CC/vm-AM1345	<b>POUR SUITE A DONNER</b>	voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)
Demande internationale n° PCT/FR99/01272	Date du dépôt international ( <i>jour/mois/année</i> ) 31/05/1999	Date de priorité ( <i>jour/mois/année</i> ) 03/06/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08F279/02		
Déposant ATOFINA et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.

2. Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.

Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

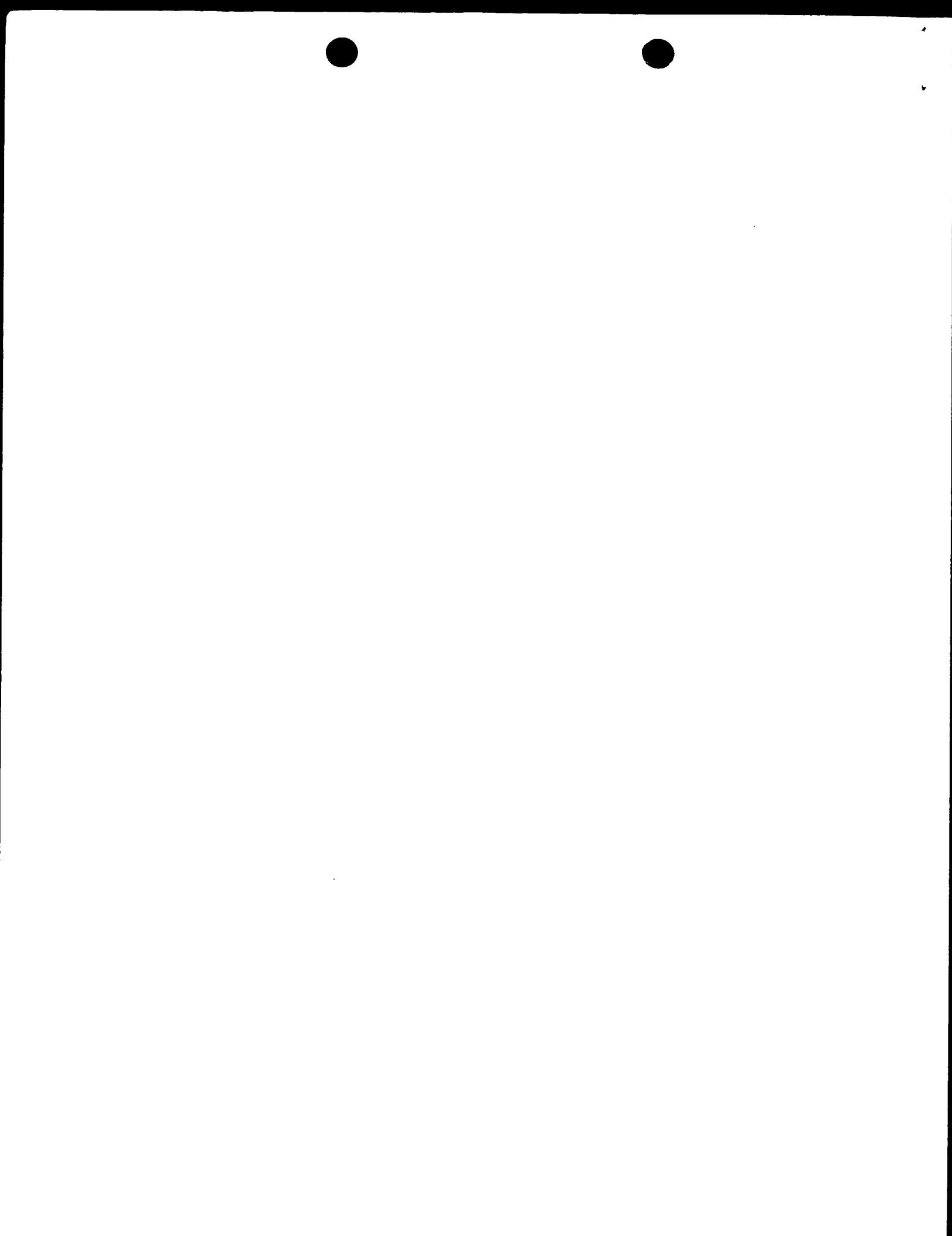
Ces annexes comprennent 8 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I  Base du rapport
- II  Priorité
- III  Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV  Absence d'unité de l'invention
- V  Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI  Certains documents cités
- VII  Irrégularités dans la demande internationale
- VIII  Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 03/12/1999	Date d'achèvement du présent rapport 11.04.00
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé  Hollender, C





# RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR99/01272

## I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

**Description, pages:**

1-24 version initiale

#### **Revendications. N°:**

1-42 recue(s) le 06/07/2000 avec la lettre du 05/07/2000

### Dessins, feuilles:

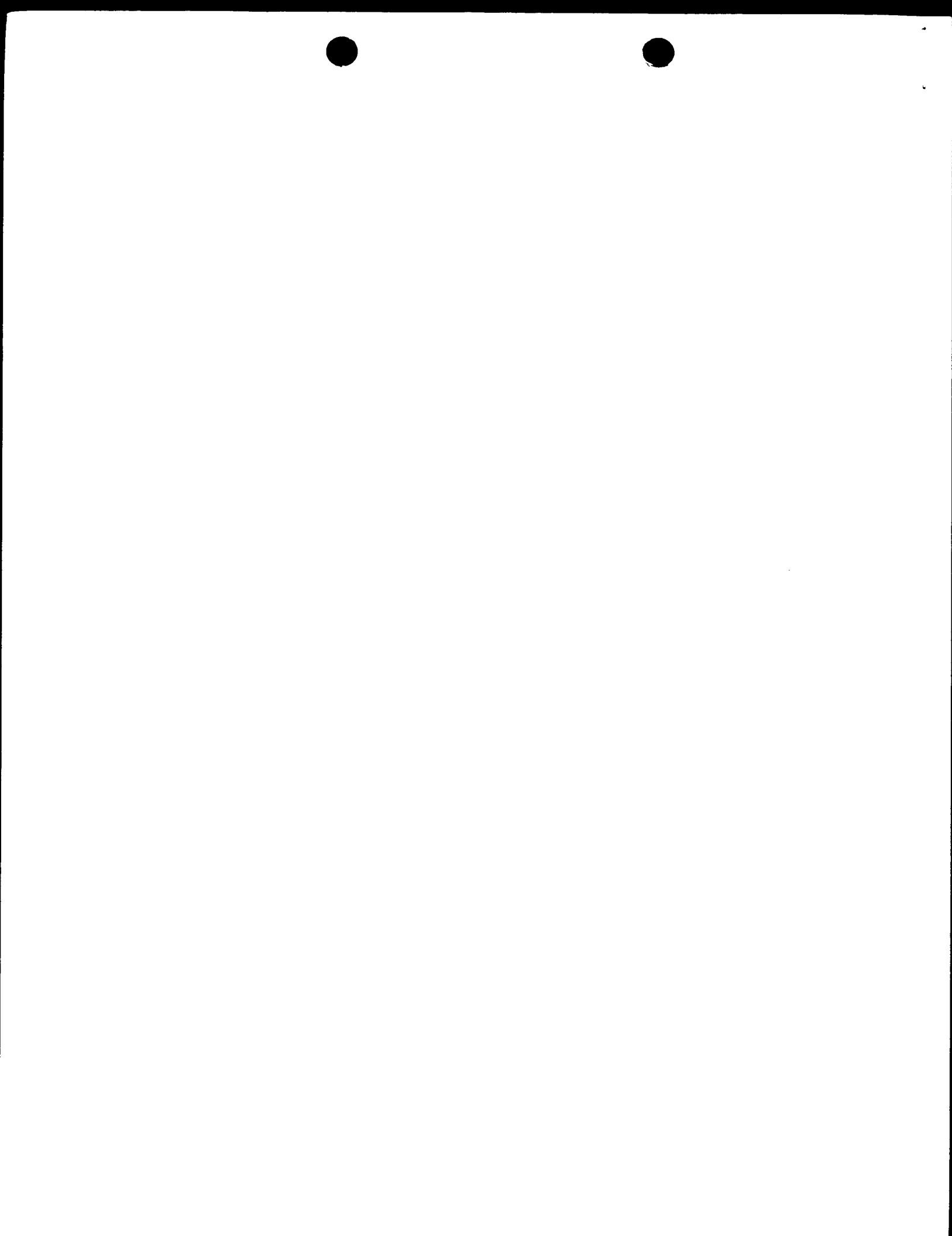
1/5-5/5 version initiale

- ## 2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- de la description, pages :
  - des revendications, n°s :
  - des dessins, feuilles :

3.  Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

- #### 4 Observations complémentaires, le cas échéant :



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/01272

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications 1-42
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-42
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-42
	Non : Revendications

**2. Citations et explications**

**voir feuille séparée**

**VI. Certain documents cités**

**1. Certains documents publiés (règle 70.10)**

et / ou

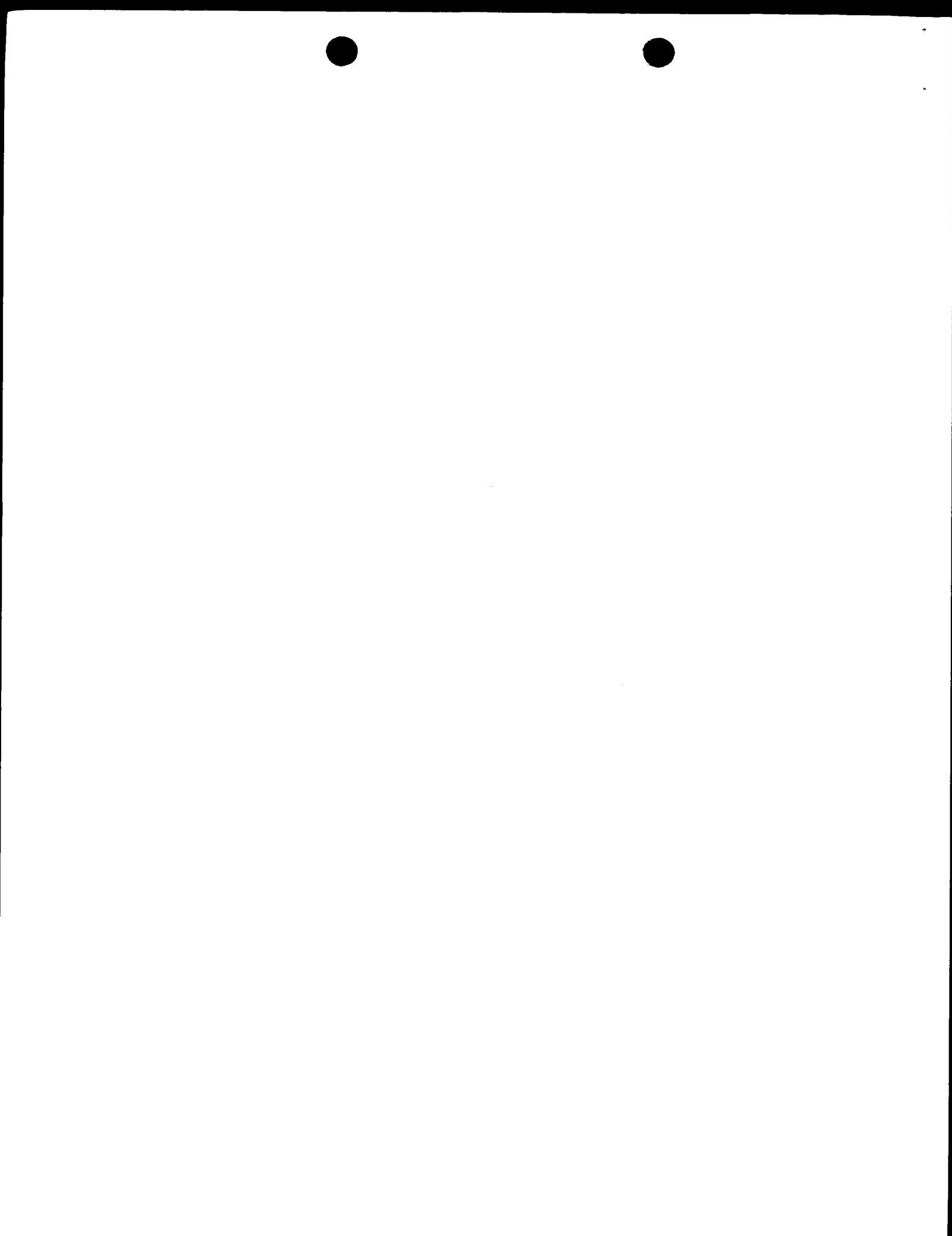
**2. Divulgations non écrites (règle 70.9)**

**voir feuille séparée**

**VII. Irrégularités dans la demande internationale**

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :

**voir feuille séparée**



**Concernant le point V**

**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

Il est fait référence aux documents suivants, numérotés en fonction de leur ordre de citation dans le rapport de recherche internationale:

D2: EP-A-0 726 280 (cité dans la demande)

D3: WO-A-97 36944

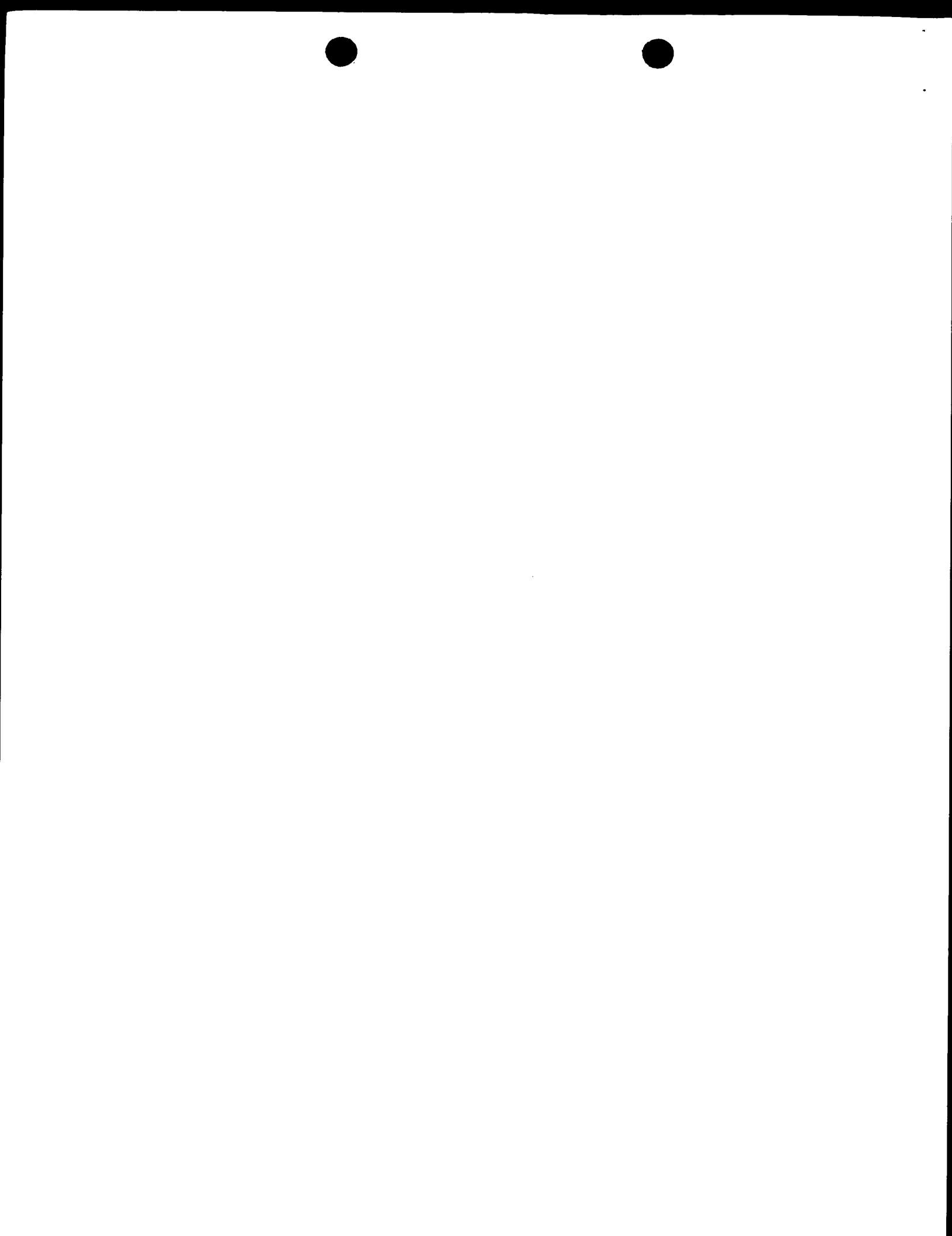
D4: WO-A-96 15166

D5: WO-A-97 46593

D6: DD-A-294 493

1. Le procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc telle qu'il est défini dans la revendication 1 amendée, les compositions telles qu'elles sont définies dans la revendication 34 et dans la revendication 35 amendée ainsi que l'objet de la revendication 41 sont nouveaux (article 33(2) PCT), en raison de l'absence d'une divulgation directe et sans aucune équivoque dans l'art antérieur pertinent, constitué par les documents D2 à D6, d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc dont la morphologie et la distribution de la taille des nodules est conforme à ce qui est requis dans les revendications indépendantes 1, 34, 35 et 41.
  
2. Le contenu du document D2, qui est considéré comme représentant l'état de la technique le plus pertinent, diffère de l'objet des revendications 1, 34 et 35 en ce qu'un amorceur de polymérisation n'y est pas nécessairement requis et en ce que la relation spécifiée dans la revendication 1 de la présente demande, et aucune des distributions de la taille des nodules qui y sont spécifiées n'y sont divulguées.

Selon la présente demande, le problème à résoudre réside dans la mise au point d'un procédé permettant de contrôler et de choisir la morphologie ainsi que la distribution des tailles de nodules d'une composition vinylaromatique choc; le procédé visé doit permettre l'obtention de compositions particulièrement



résistantes aux chocs et/ou particulièrement brillantes, avec une vitesse de polymérisation élevée et il doit également mener à des compositions présentant une fluidité et un point vicat élevé.

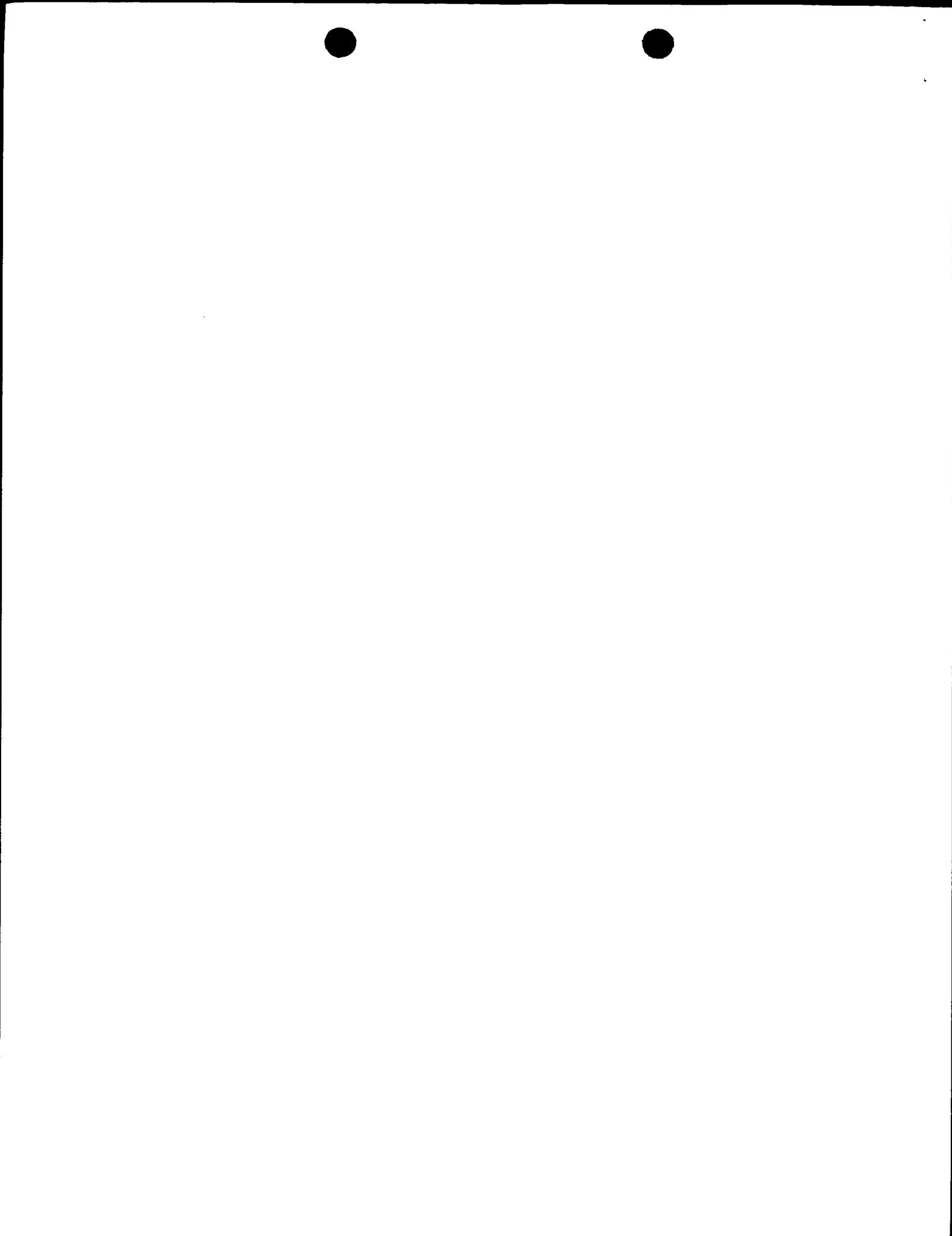
Aucun des documents D3 à D6 ne comporte un enseignement particulier relatif à l'incidence d'une relation du type de celle spécifiée dans la revendication 1 de la présente demande sur la distribution de la taille des nodules et sur leur morphologie qui inciterait l'homme du métier, confronté au problème technique exposé ci-dessus, à modifier ou à adapter le contenu du document D2 pour obtenir ainsi un objet couvert par les termes des revendications 1, 34 ou 35 et permettant donc d'obtenir les mêmes résultats que ceux exposés dans les exemples de la présente demande ou dans l'exemple supplémentaire fourni par le demandeur dans sa lettre en date du 5 juillet 2000.

L'objet des revendications 1, 34, 35 et les coffrets réalisés par injection d'une composition selon la revendication 35 qui sont spécifiés dans la revendication indépendante 41 impliquent donc également une activité inventive (Article 33(3) PCT).

3. Les revendications 2 à 33 dépendent de la revendication 1 et les revendications 36 à 40 et 42 dépendent de la revendication 34 et/ou de la revendication 35. Elles satisfont donc également, en tant que telles, aux conditions requises par le PCT en ce qui concerne la nouveauté et l'activité inventive.

**Concernant le point VI****Certains documents cités****Certains documents publiés (règle 70.10)**

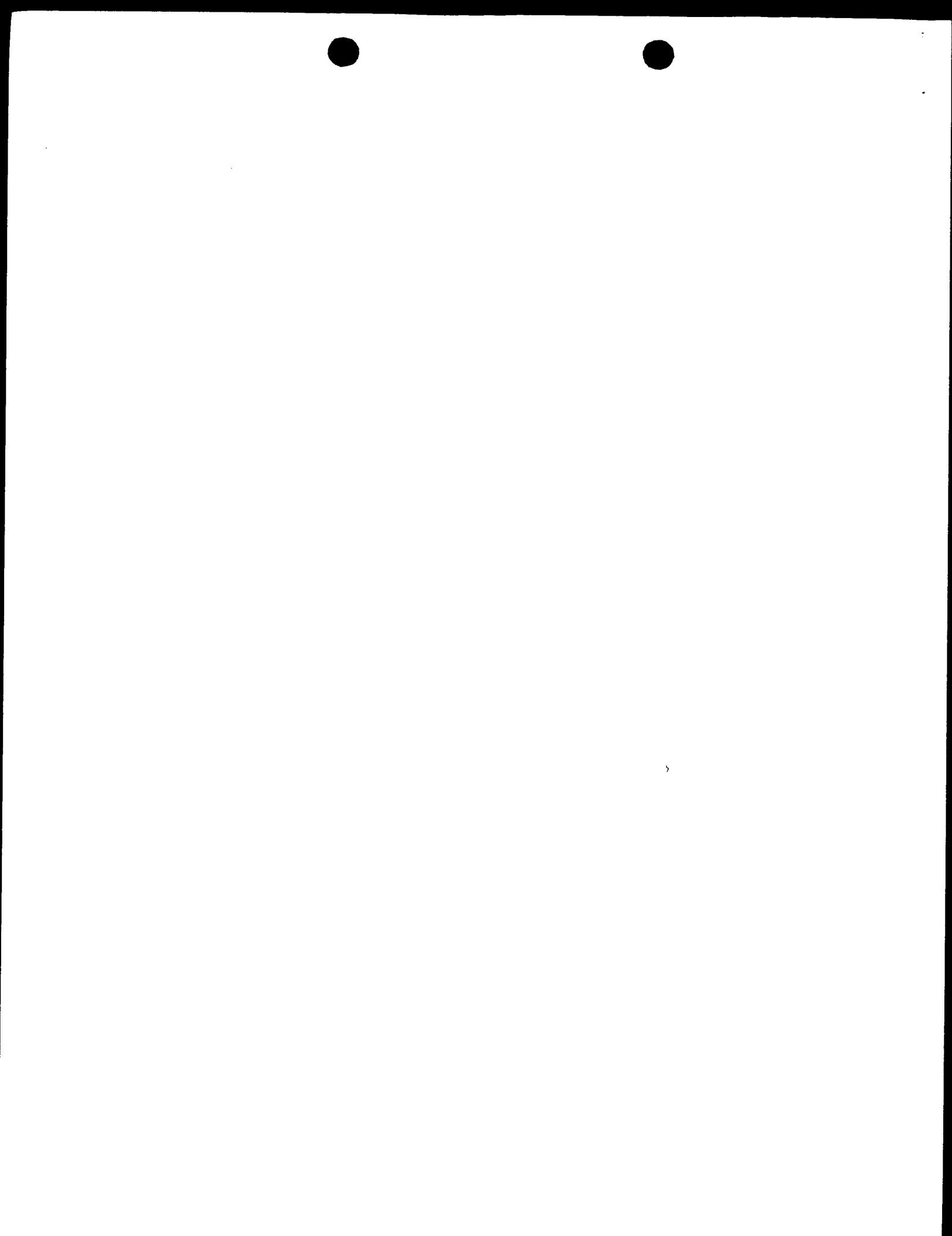
Demande n° Brevet n°	Date de publication (jour/mois/année)	Date de dépôt (jour/mois/année)	Date de priorité (valablement revendiquée) (jour/mois/année)
EP-A-0903354 (D1)	24.03.1999	07.09.1998	19.09.1997 29.05.1998



**Concernant le point VII**

**Irrégularités dans la demande internationale**

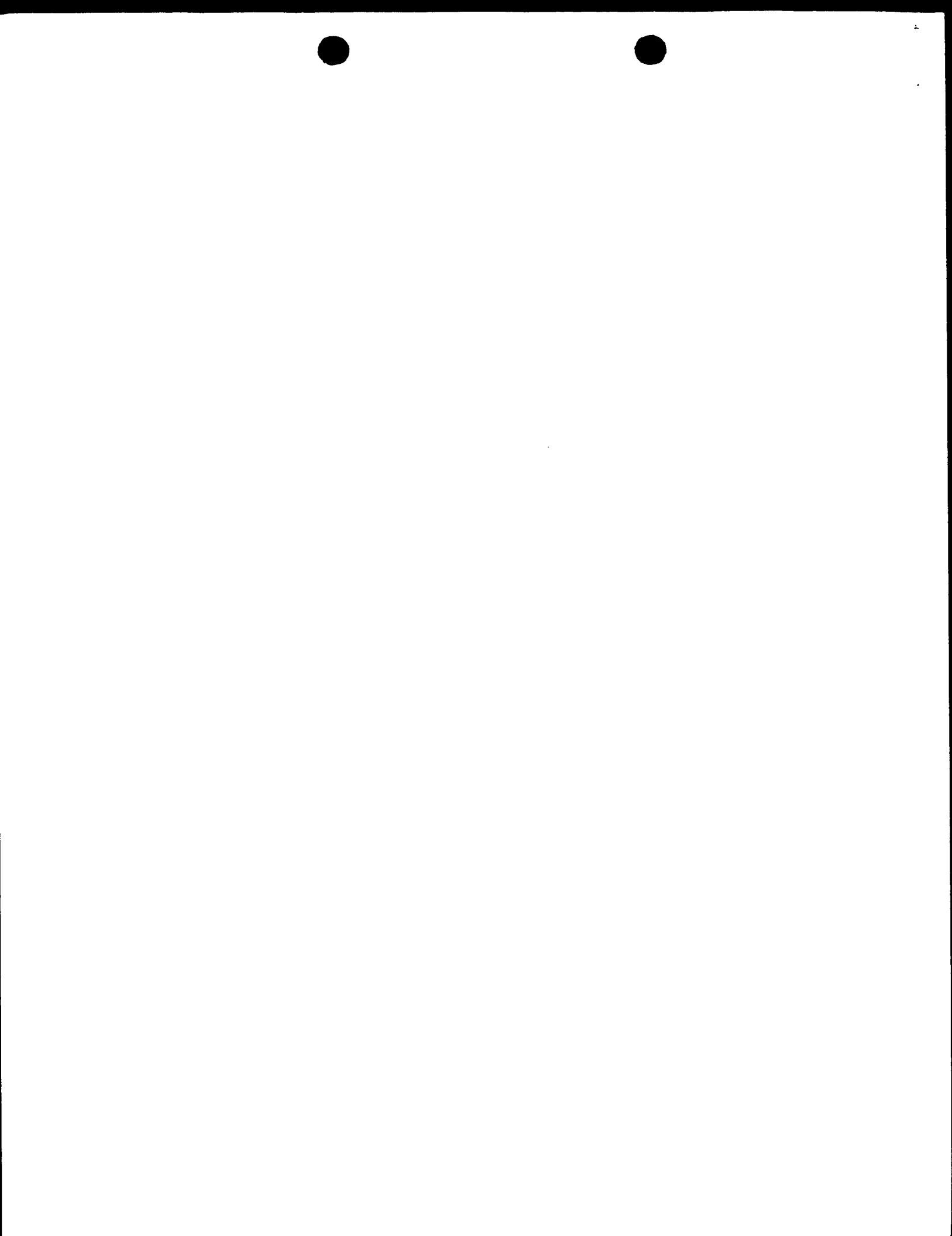
1. Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans les documents D3 et D6 et ne cite pas ces documents.
  
2. La description ne concorde pas avec les revendications, comme l'exige la règle 5.1 a) iii) PCT.



25

**REVENDICATIONS**

7. Procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc, comprenant une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un radical libre stable qui n'est pas introduit dans le milieu de polymérisation sous une forme liée au caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation au caractère greffant adapté pour que ladite composition  
5 soit telle que dans l'une de ses coupes au moins 90 % de la surface totale occupée par les nodules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , ou alors  
10 soit telle qu'elle comprend des nodules de type multi-occlusion et soit telle que dans l'une de ses coupes  
15 - 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ,  
- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ ,  
20 - 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ ,  
25 ladite étape étant telle que :
  - si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le milieu de polymérisation,
  - si FSFR représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-à-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,
  - si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de polymérisation dans le milieu de polymérisation avant inversion de phase,
  - si FAMO représente la fonctionnalité de l'amorceur introduit avant inversion de phase, c'est-à-dire le nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque molécule d'amorceur est capable de générer,  
30 35 on a la relation :



26

 $F_{SFR} \times (SFR)$ 

$$0,05 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{AMO} \times (AMO)} < 1.$$

 $F_{AMO} \times (AMO)$ 

2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que

5

 $F_{SFR} \times (SFR)$ 

$$0,05 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{AMO} \times (AMO)} < 0,5.$$

 $F_{AMO} \times (AMO)$ 

10 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que, si (CA) représente le nombre de moles de caoutchouc,

 $(SFR) \times F_{SFR}$ 

$$0,1 < \frac{(SFR) \times F_{SFR}}{(CA)} < 10.$$

15

(CA)

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique va de  $1 \cdot 10^{-6}$  à  $1 \cdot 10^{-2}$ .

20

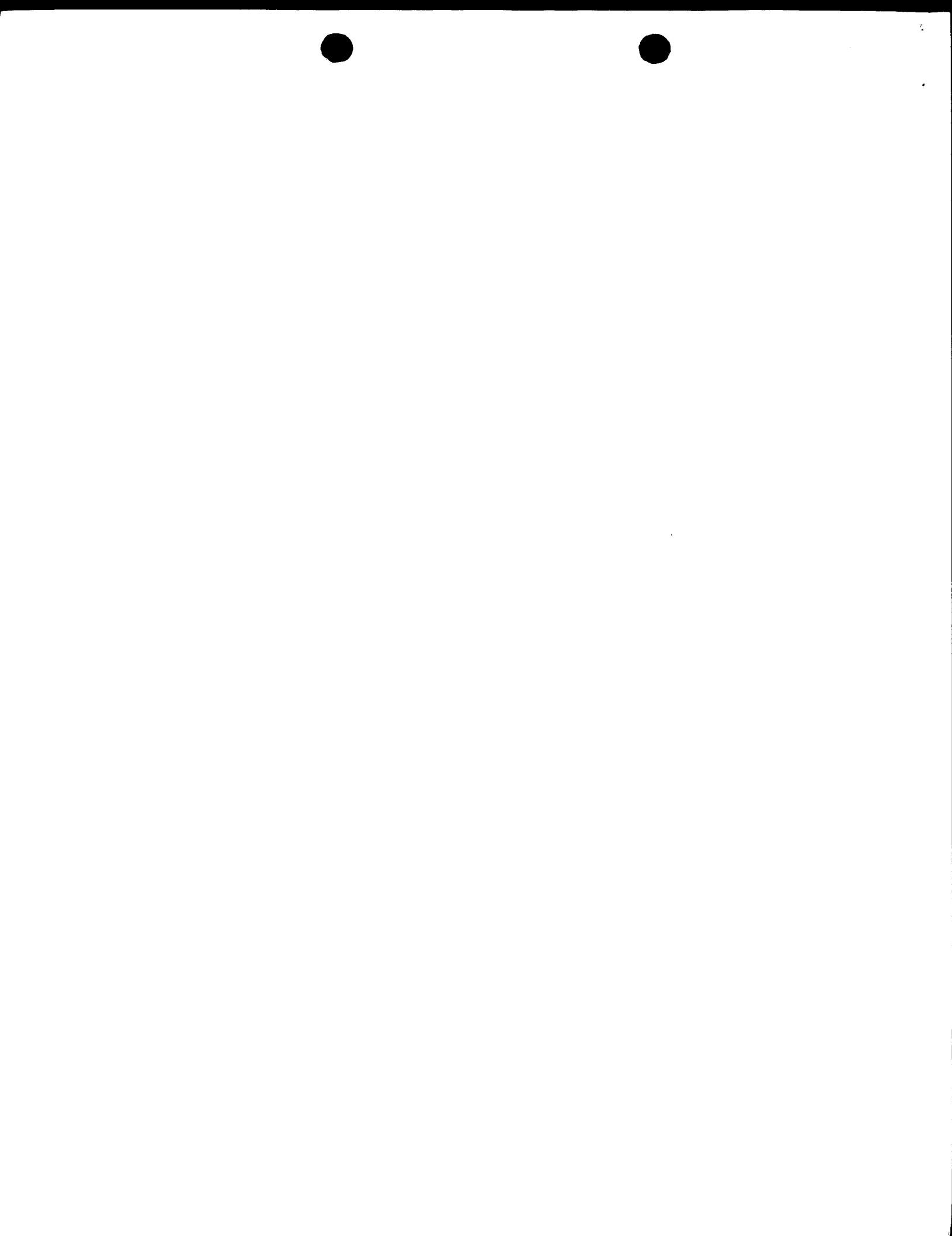
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à  $2 \cdot 10^{-4}$ .25 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à  $4 \cdot 10^{-4}$ .

30

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à  $6 \cdot 10^{-4}$ .

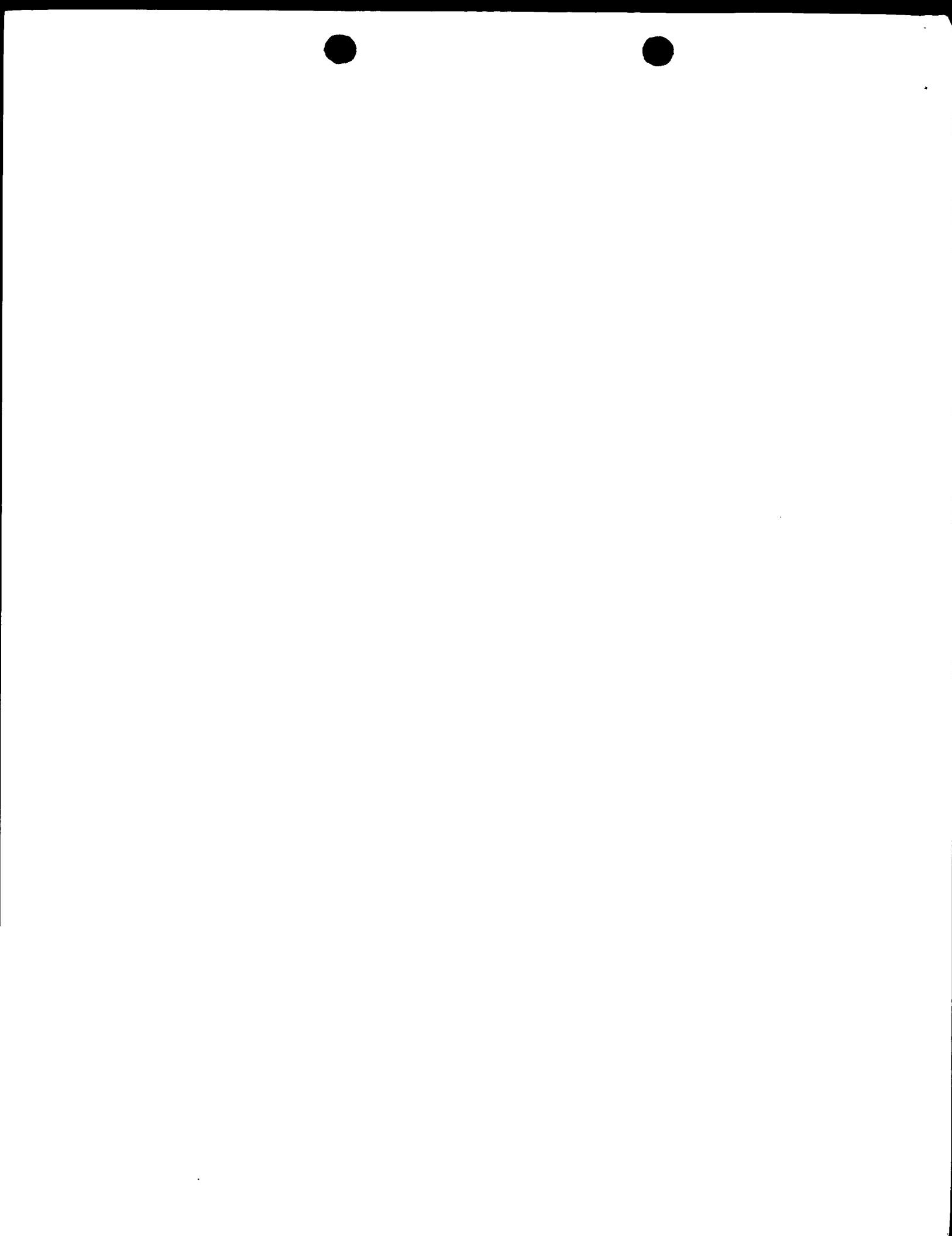
35

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le milieu de polymérisation lors de l'étape du procédé comprend, pour 100 parties en poids de monomère vinylaromatique, 2 à 35 parties en poids de caoutchouc et 0 à 50 parties en poids de solvant.



27

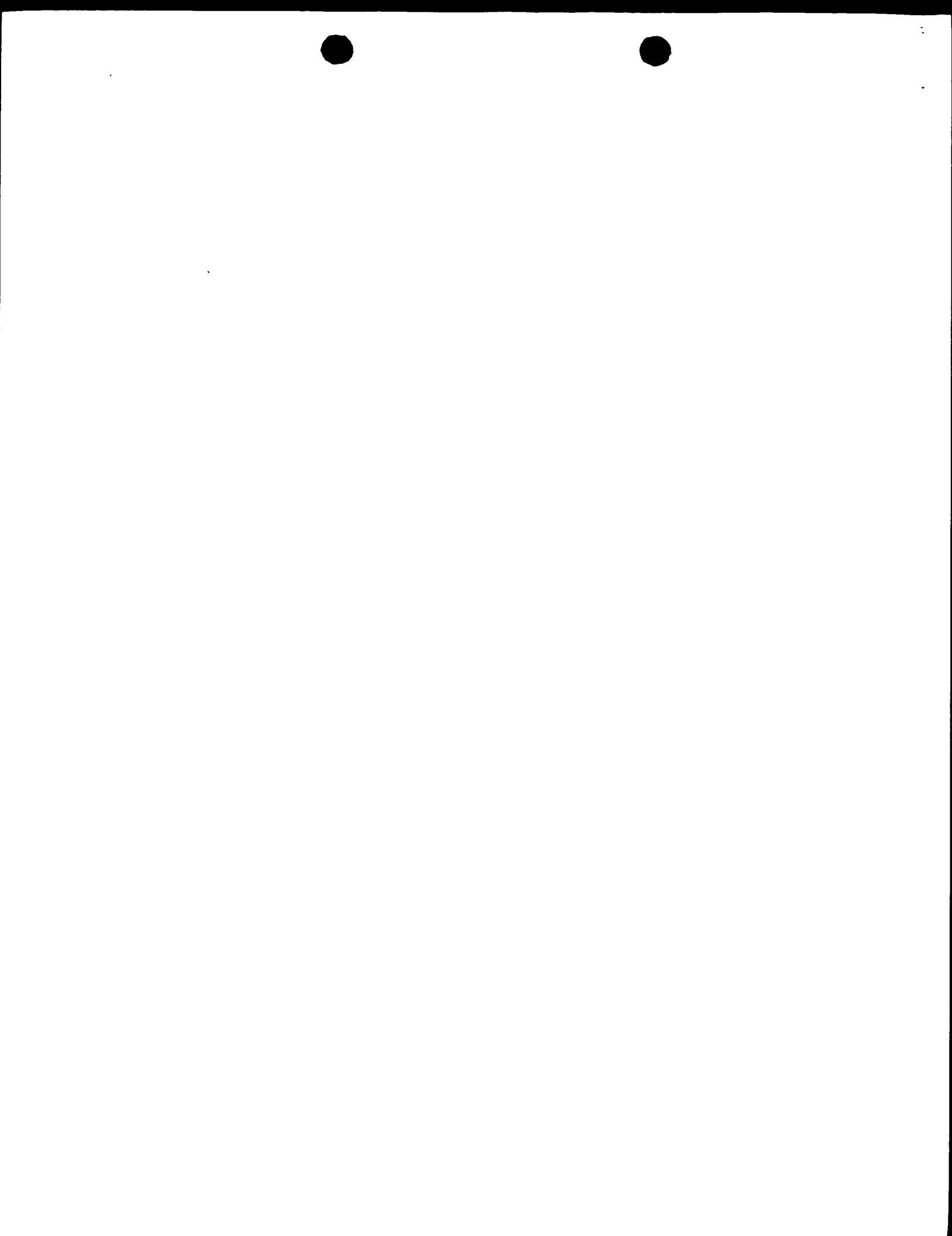
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 250 000, et en ce que la matrice en polymère vinylaromatique présente une masse moléculaire moyenne ne poids allant de 90 000 à 250 000.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les nodules de caoutchouc présentent à la fois partiellement 10 une morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement une morphologie oignon et/ou capsule.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes 15 - 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 µm,  
- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent 20 allant de 1 à 1,6 µm,  
- 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6 µm.
- 25 12. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que,  
- dans le domaine de taille 0,1 à 1 µm, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,  
- dans le domaine de taille 1 à 1,6 µm, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,  
30 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6 µm, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.
13. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que,  
- dans le domaine de taille 0,1 à 1 µm, plus de 95 % des particules 35 ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,  
- dans le domaine de taille 1 à 1,6 µm, plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,



28

- dans le domaine de taille supérieur à 1,6 µm, plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 60 à 300 mPa.s.
16. Procédé selon l'une des revendications 10 à 15 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 175 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 70 000 à 250 000.
17. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 200 000 à 300 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 90 000 à 200 000.
18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 µm.
19. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 15 à 60 mPa.s.
20. Procédé selon la revendication 18 ou 19 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 200 000.
21. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids



06-07-2000

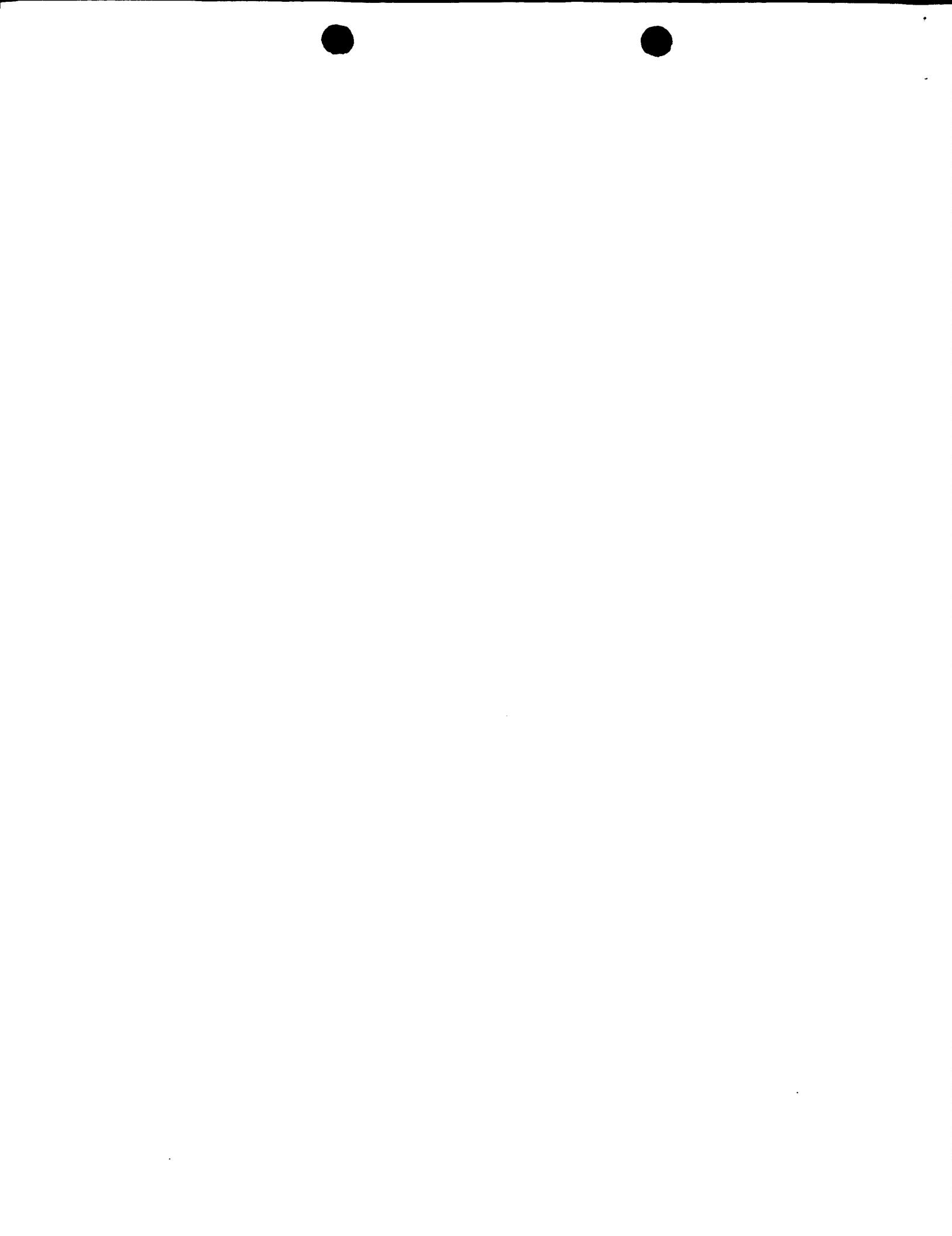
PCT/FR99/01272

CLMS

29

allant de 150 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 70 000 à 150 000.

22. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc est un homopolybutadiène.
23. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'amorceur est l'un des suivants :
- carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
  - carbonate d'éthyle-2 hexyle et de peroxy-tert-butyle,
  - peroxyde de dicumyle,
  - peroxyde de ditertiobutyle,
  - bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,
  - bis(tert-butylperoxy)-1,1triméthyl-3,3,5 cyclohexane,
  - tertiobutylperoxyacétate,
  - peroxyde de cumyle et de tertiobutyle,
  - perbenzoate de tertiobutyle,
  - éthyl-2 perhexanoate de tertiobutyle,
  - bis(tert-butylperoxy)-2,2butane,
  - bis(tert-butyl)-4,4valérate de butyle,
  - bis(tert-butyl)-3,3butyrate d'éthyle,
  - 2,2-bis(4,4-diterti-butylperoxycyclohexyl)propane.
24. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'amorceur est choisi parmi les peroxydes de diacyle, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals.
25. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'amorceur génère au moins un radical tertiobutyloxy.
26. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'amorceur est l'un des suivants :
- carbonate d'Isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
  - bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,
  - bis(tert-butylperoxy)1-1triméthyl-3,3,5 cyclohexane.



30

27. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 80 à 140°C.
- 5 28. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 90 à 130°C.
- 10 29. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement avant inversion de phase à une température T telle que  $T_{1/2} - 20^\circ\text{C} < T < T_{1/2} + 20^\circ\text{C}$  dans laquelle  $T_{1/2}$  représente la température pour laquelle 50 % de l'amorceur s'est décomposé en une heure.
- 15 30. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape est réalisée au moins partiellement à une température T telle que  $T_{1/2} - 10^\circ\text{C} < T < T_{1/2} + 10^\circ\text{C}$ .
- 20 31. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un amorceur de polymérisation est ajouté au milieu de polymérisation après inversion de phase.
- 25 32. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère vinylaromatique est le styrène.
- 30 33. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la polymérisation est menée en continu, de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur piston.
- 35 34. Composition susceptible d'être obtenue par le procédé de l'une des revendications précédentes.
35. Composition selon la revendication précédente ou comprenant un radical libre stable se trouvant sous forme libre ou sous forme liée par une liaison covalente à une chaîne de polymère, comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc caractérisé en ce que la composition comprend des

FEUILLE MODIFIEE



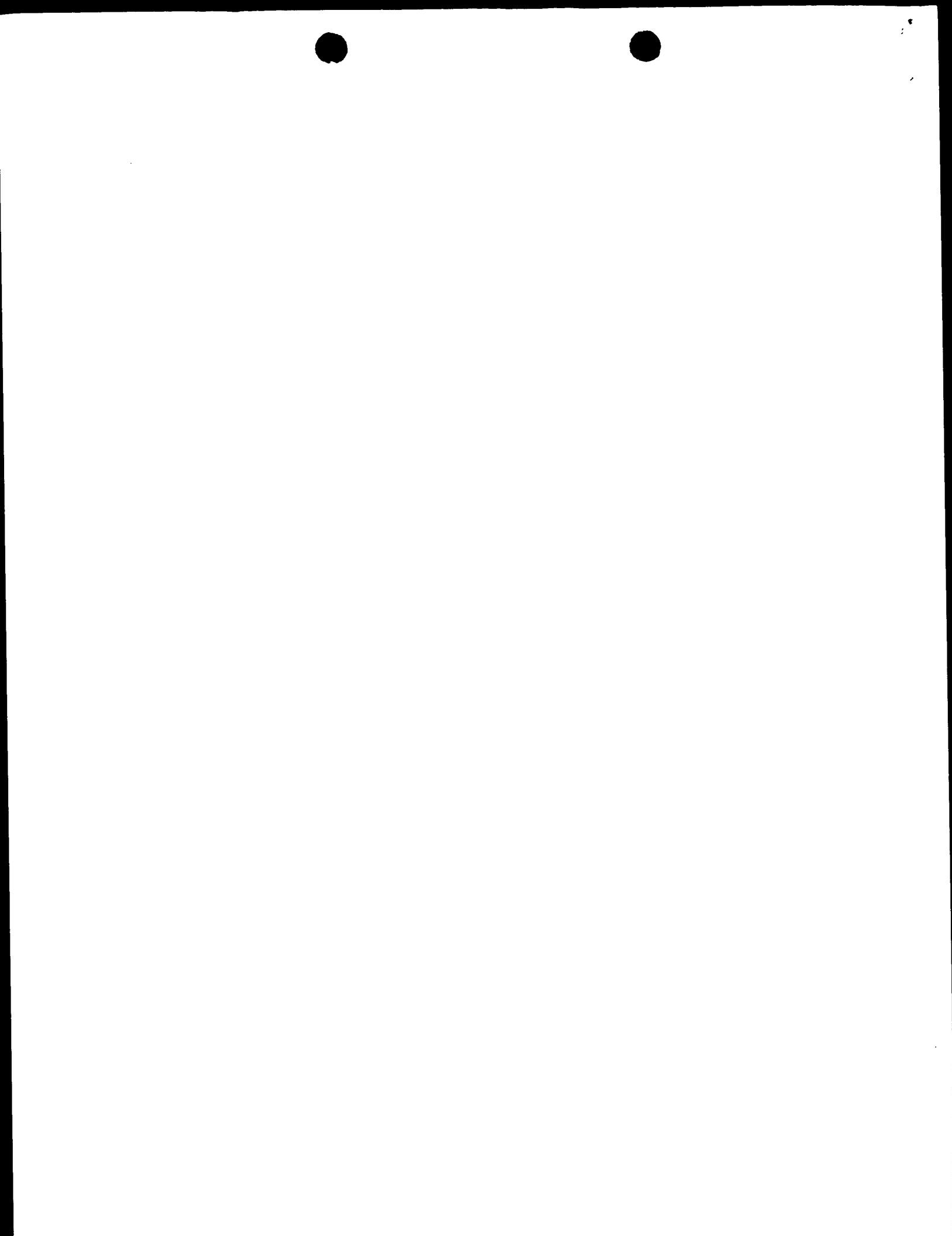
31

nodules de type multi-occlusion et est telle que dans l'une de ses coupes

- 5 - 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ,
- 10 - 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ ,
- 15 - 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ .

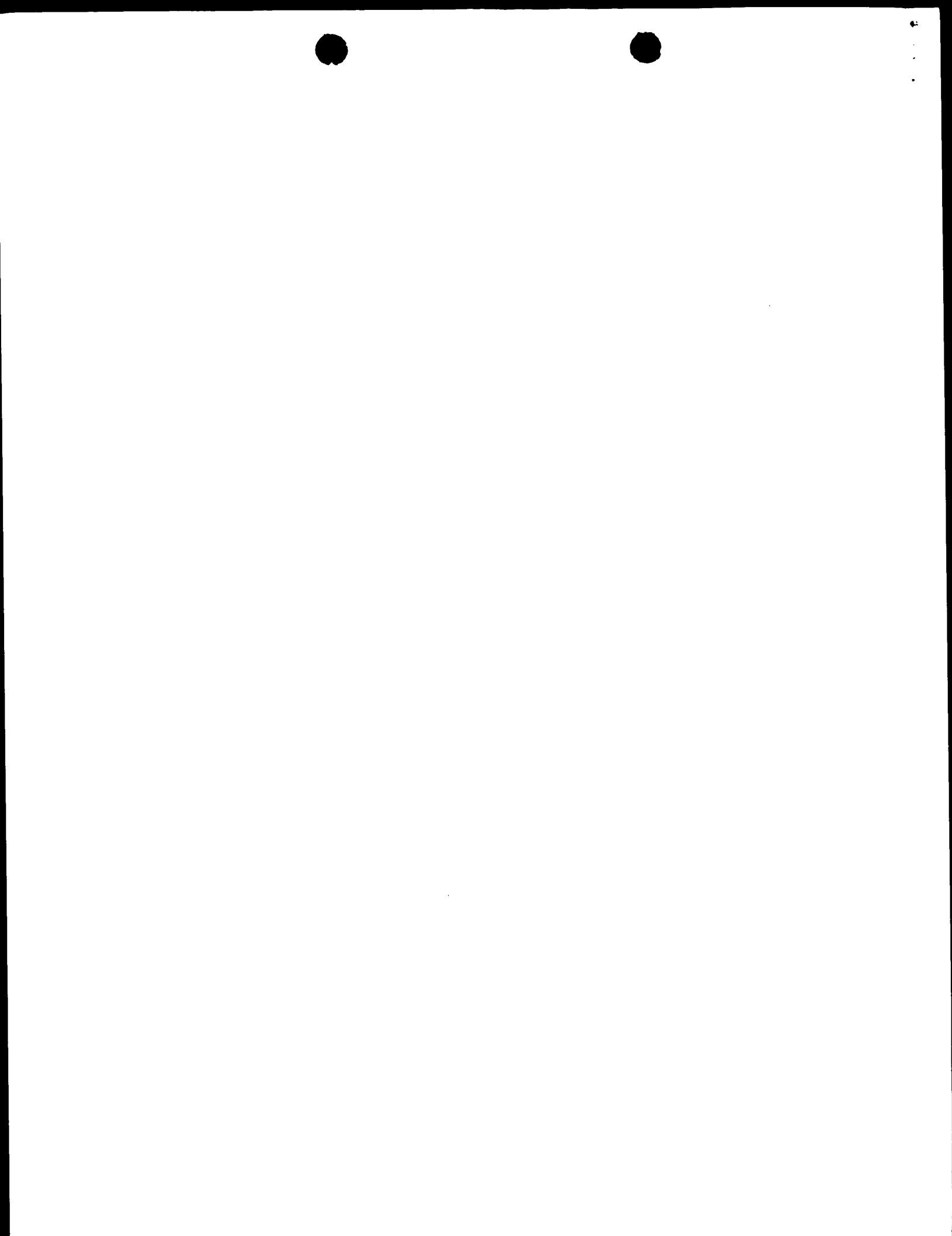
36. Composition selon la revendication précédente caractérisé en ce que,
- 15 - dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
- dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
- 20 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.
37. Composition selon la revendication 35 caractérisé en ce que,
- 25 - dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
- dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
- 30 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.
38. Composition selon l'une des revendications 34 à 37 caractérisé en ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
39. Composition selon l'une des revendications 34 à 38 caractérisée en ce que l'indice de fluidité à 210°C sous 5 kg est supérieur à 15 g/10 min (ISO 1133 H), la température vicat 1 kg est supérieure à 94°C (ISO 306 A50) et la résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé est supérieure à 8 kJ/m<sup>2</sup> (ISO 180/1A).

FEUILLE MODIFIEE



32

40. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que la température vicat 1 kg est supérieure à 94,5°C et la résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé est supérieure à 9 kJ/m<sup>2</sup>.
- 5
41. Coffret de téléviseur ou de magnétoscope ou d'ordinateur ou d'imprimante ou de télécopieur réalisé par injection d'une composition de l'une des revendications 35 à 40.
- 10
42. Composition selon la revendication 34 caractérisée en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 µm.



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)

Date d'expédition (jour/mois/année)

16 août 2000 (16.08.00)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

COLOMBIER, Christian  
 Atofina  
 DCRD/DPI  
 Cours Michelet  
 La Défense 10  
 F-92091 Paris La Défense Cedex  
 FRANCE

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

CC/mv-AM1345

## NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale no

PCT/FR99/01272

Date du dépôt international (jour/mois/année)

31 mai 1999 (31.05.99)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

le déposant     l'inventeur     le mandataire     le représentant commun

Nom et adresse

ELF ATOCHEM S.A.  
 4/8, cours Michelet  
 F-92800 Puteaux  
 FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téleimprimeur

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

la personne     le nom     l'adresse     la nationalité     le domicile

Nom et adresse

ATOFINA  
 4/8, cours Michelet  
 F-92800 Puteaux  
 FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téleimprimeur

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

4. Une copie de cette notification a été envoyée:

<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input type="checkbox"/> aux offices désignés concernés
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés
<input checked="" type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI  
 34, chemin des Colombettes  
 1211 Genève 20, Suisse

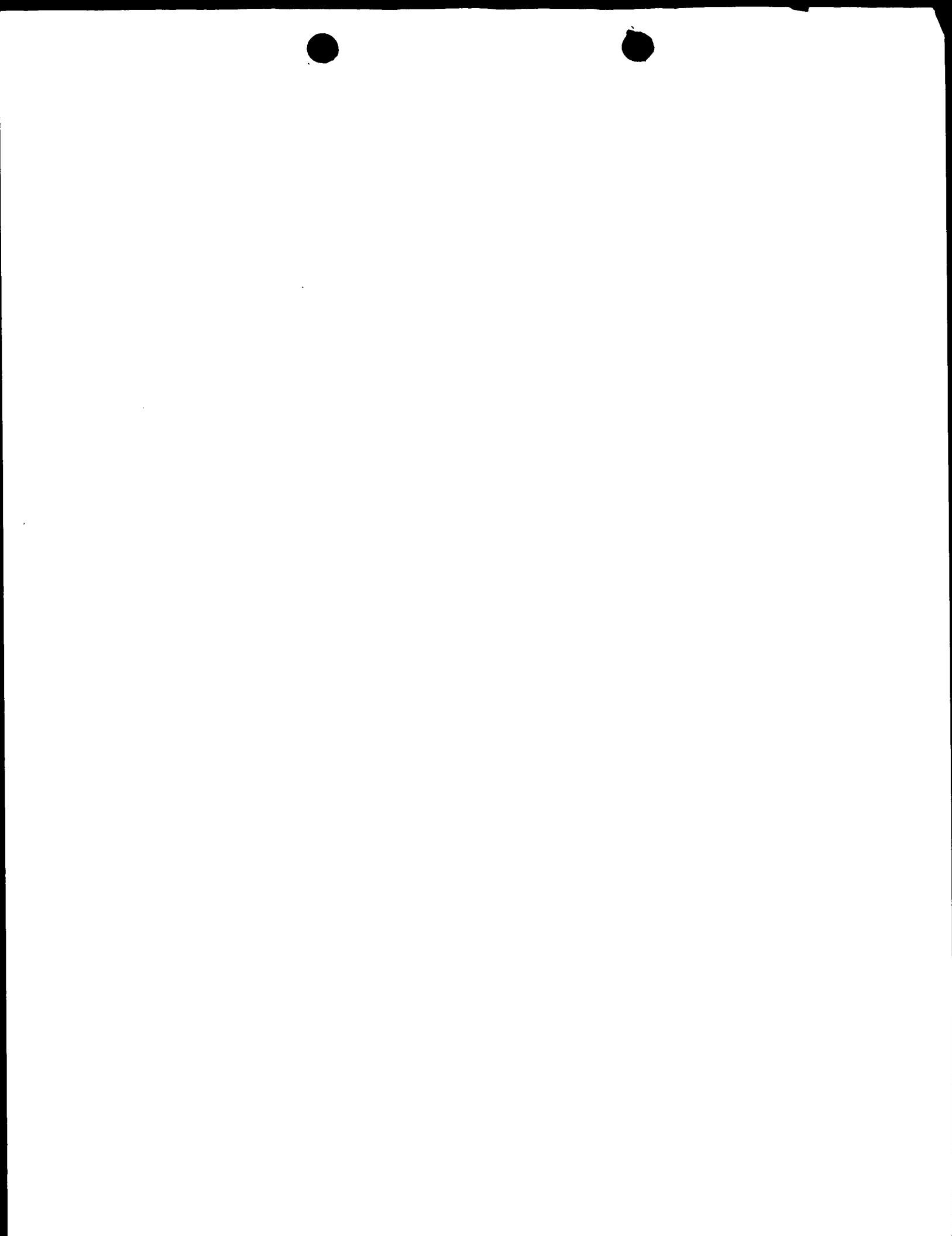
no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Sean Taylor

no de téléphone (41-22) 338.83.38

*SNT*



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)Date d'expédition (jour/mois/année)  
16 août 2000 (16.08.00)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

COLOMBIER, Christian  
Atofina  
DCRD/DPI  
Cours Michelet  
La Défense 10  
F-92091 Paris La Défense Cedex  
FRANCERéférence du dossier du déposant ou du mandataire  
CC/mv-AM1345

## NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale no  
PCT/FR99/01272Date du dépôt international (jour/mois/année)  
31 mai 1999 (31.05.99)

## 1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

 le déposant     l'inventeur     le mandataire     le représentant commun

Nom et adresse  COLOMBIER, Christian Elf Stochem S.A. DCRD/DPI Cours Michelet La Défense 10 F-92091 Paris La Défense Cedex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
	no de téléphone 01.49.00.73.61	
	no de télécopieur 33.1.49.00.80.87	
	no de téléimprimeur	

## 2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

 la personne     le nom     l'adresse     la nationalité     le domicile

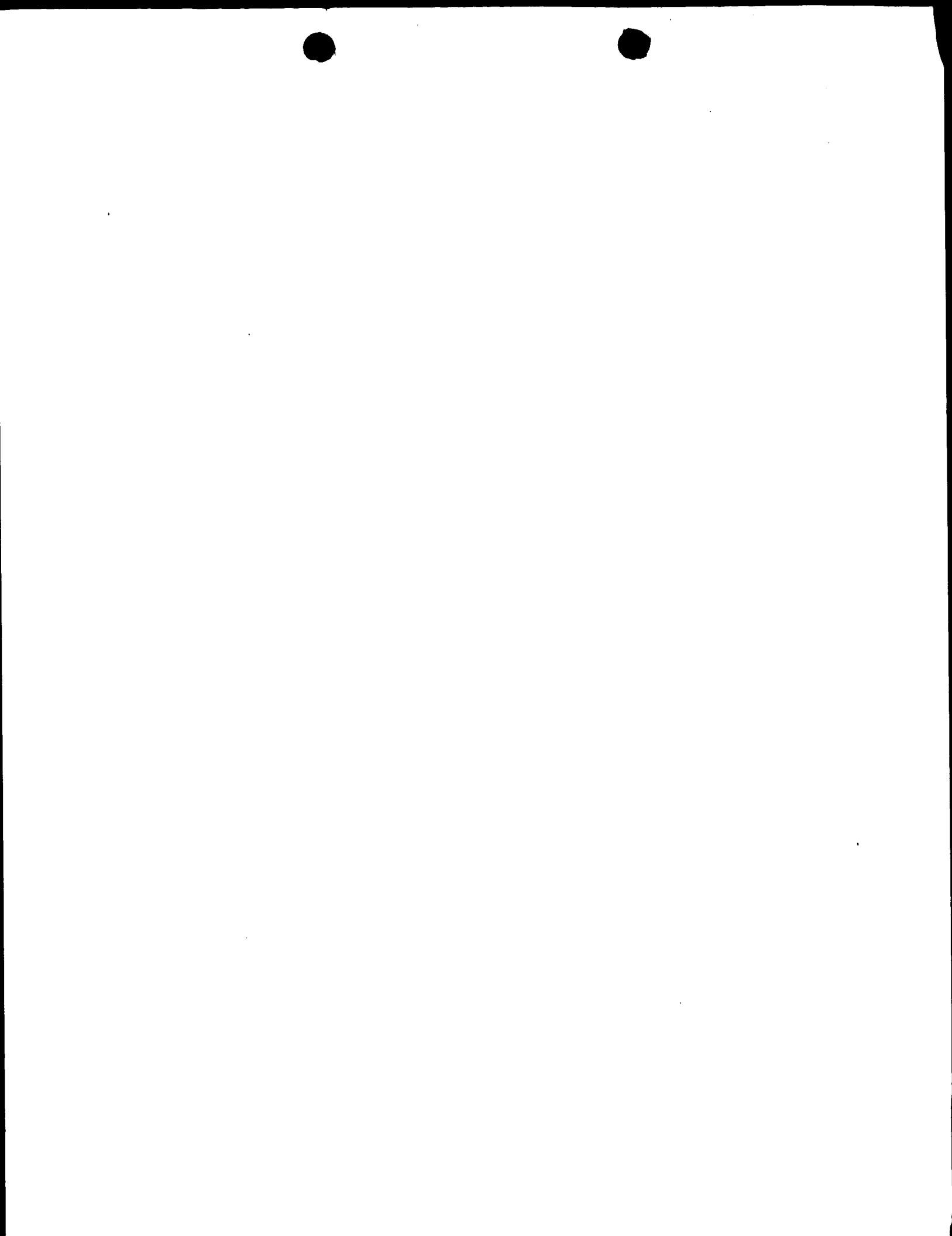
Nom et adresse  COLOMBIER, Christian Atofina DCRD/DPI Cours Michelet La Défense 10 F-92091 Paris La Défense Cedex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
	no de téléphone 01.49.00.73.61	
	no de télécopieur 33.1.49.00.80.87	
	no de téléimprimeur	

## 3. Observations complémentaires, le cas échéant:

## 4. Une copie de cette notification a été envoyée:

<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input type="checkbox"/> aux offices désignés concernés
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés
<input checked="" type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse  no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé:  Sean Taylor  no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---



M.14

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

WTOC

PCT

CORRECTED VERSION

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire CC/vm-AM1345	<b>POUR SUITE</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après <b>A DONNER</b>	
Demande internationale n° PCT/ FR 99/ 01272	Date du dépôt international (jour/mois/année) 31/05/1999	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 03/06/1998
Déposant ELF ATOCHEM S.A. et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuillets.

Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. **Base du rapport**
  - a. En ce qui concerne la langue, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
    - la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
  - b. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
    - contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
    - déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
    - remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
    - remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
    - La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
    - La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.
2.  Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).
3.  Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).
4. En ce qui concerne le titre,
  - le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
  - Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:
5. En ce qui concerne l'abrégué,
  - le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
  - le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.
6. La figure des dessins à publier avec l'abrégué est la Figure n°
  - suggérée par le déposant.
  - parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
  - parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

1-5

Aucune des figures n'est à publier.

SEARCHED / INDEXED

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 99/01272

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08F279/02 C08L51/04 C08F291/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08F C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	EP 0 903 354 A (ATOCHIM ELF SA) 24 mars 1999 (1999-03-24) le document en entier ---	1-40,42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHIM ELF SA) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 2, ligne 23 -page 5, ligne 3; revendications 1-13; exemples 1-7 ---	1-40,42, 43
X	WO 97 36944 A (DOW CHEMICAL CO) 9 octobre 1997 (1997-10-09) * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 11 ; page 7, ligne 20-31 * page 2, ligne 20 -page 7, ligne 2 ---	1-40,42, 43



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

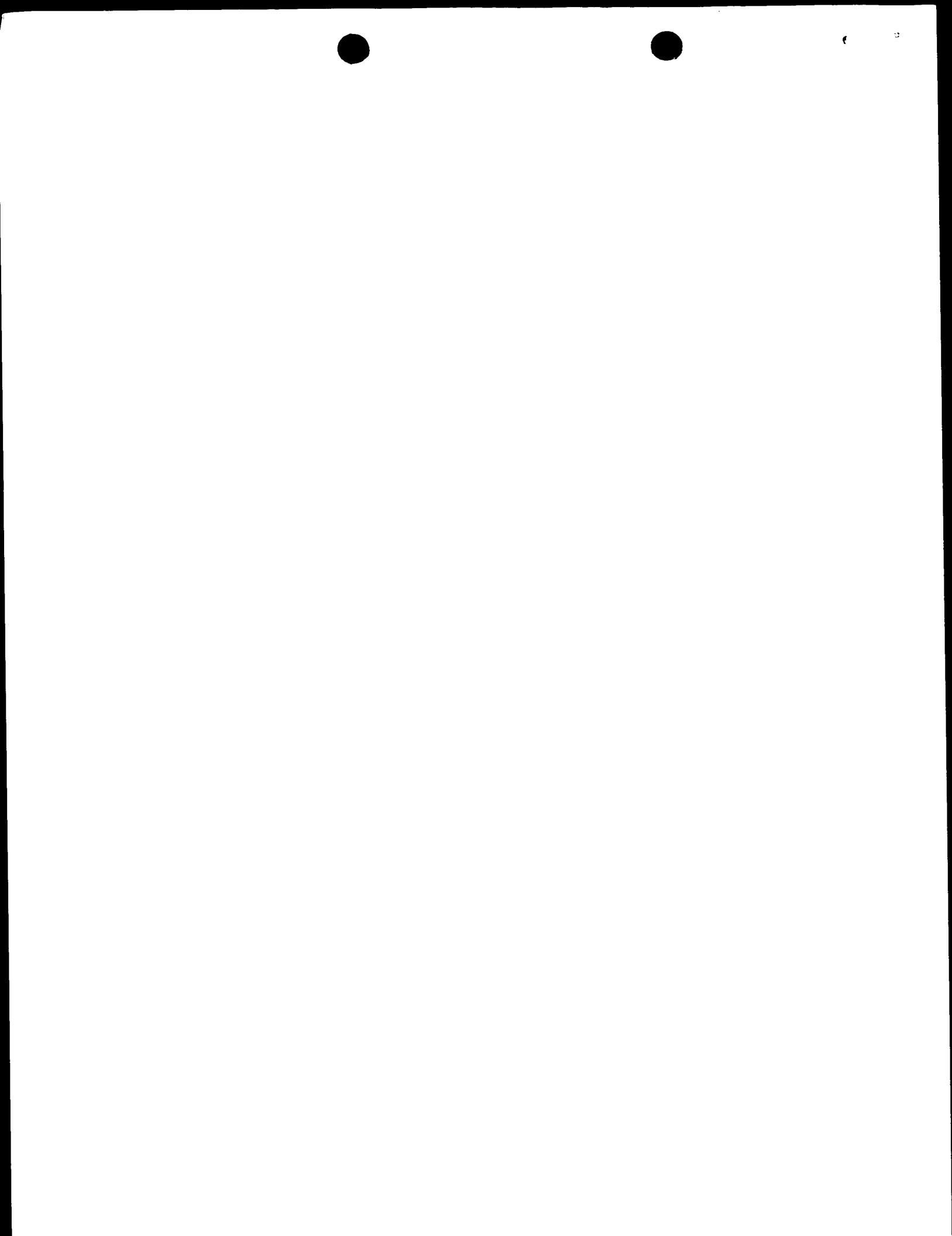
6 janvier 2000

27.07.1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A



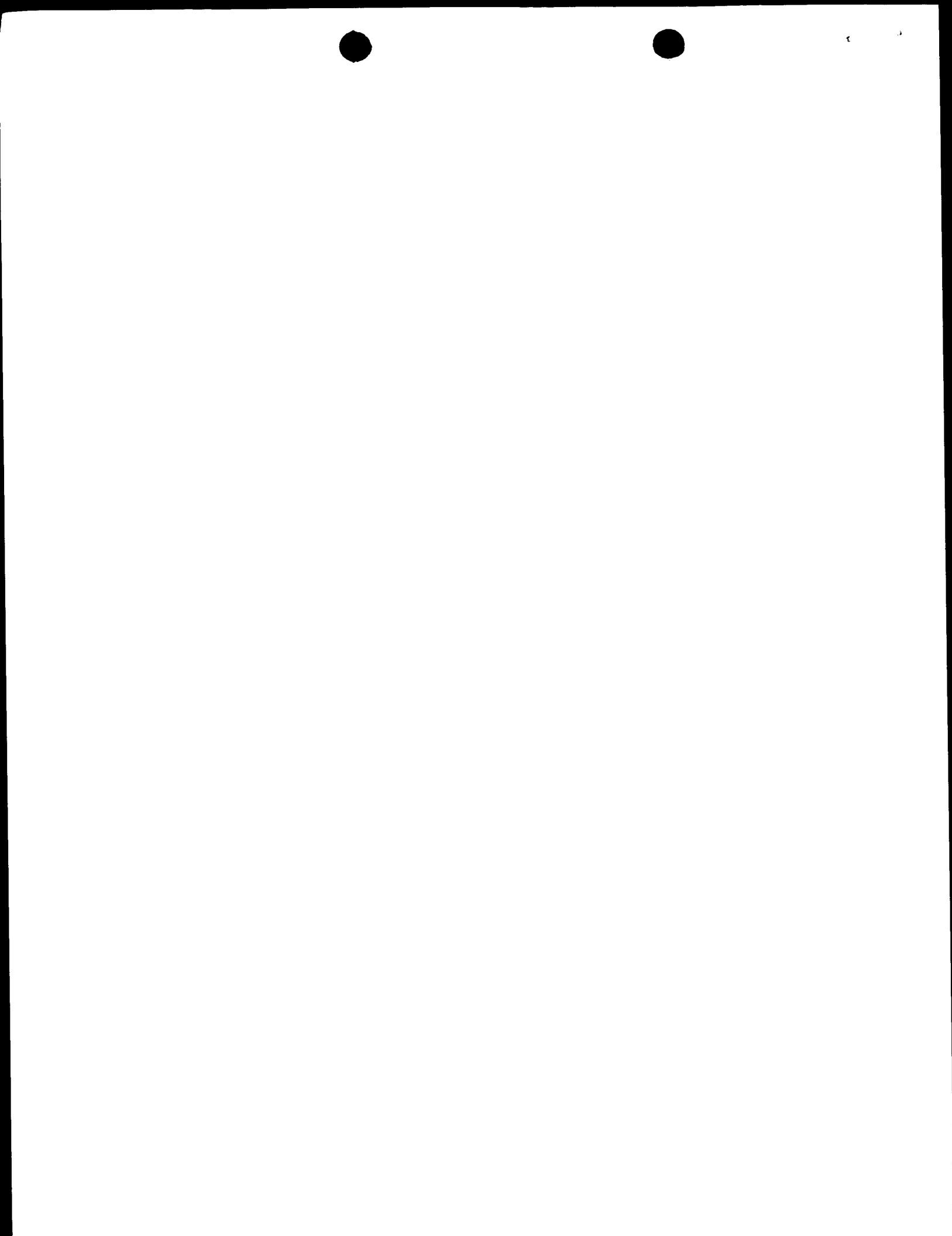
## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 99/01272

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, ligne 12-13 ; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27 ---	1-40, 42, 43
X	WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT ;ATOCHIM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10 ---	1-40, 42, 43
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02) revendications 1,2; exemples 1-5 -----	1-40, 42, 43



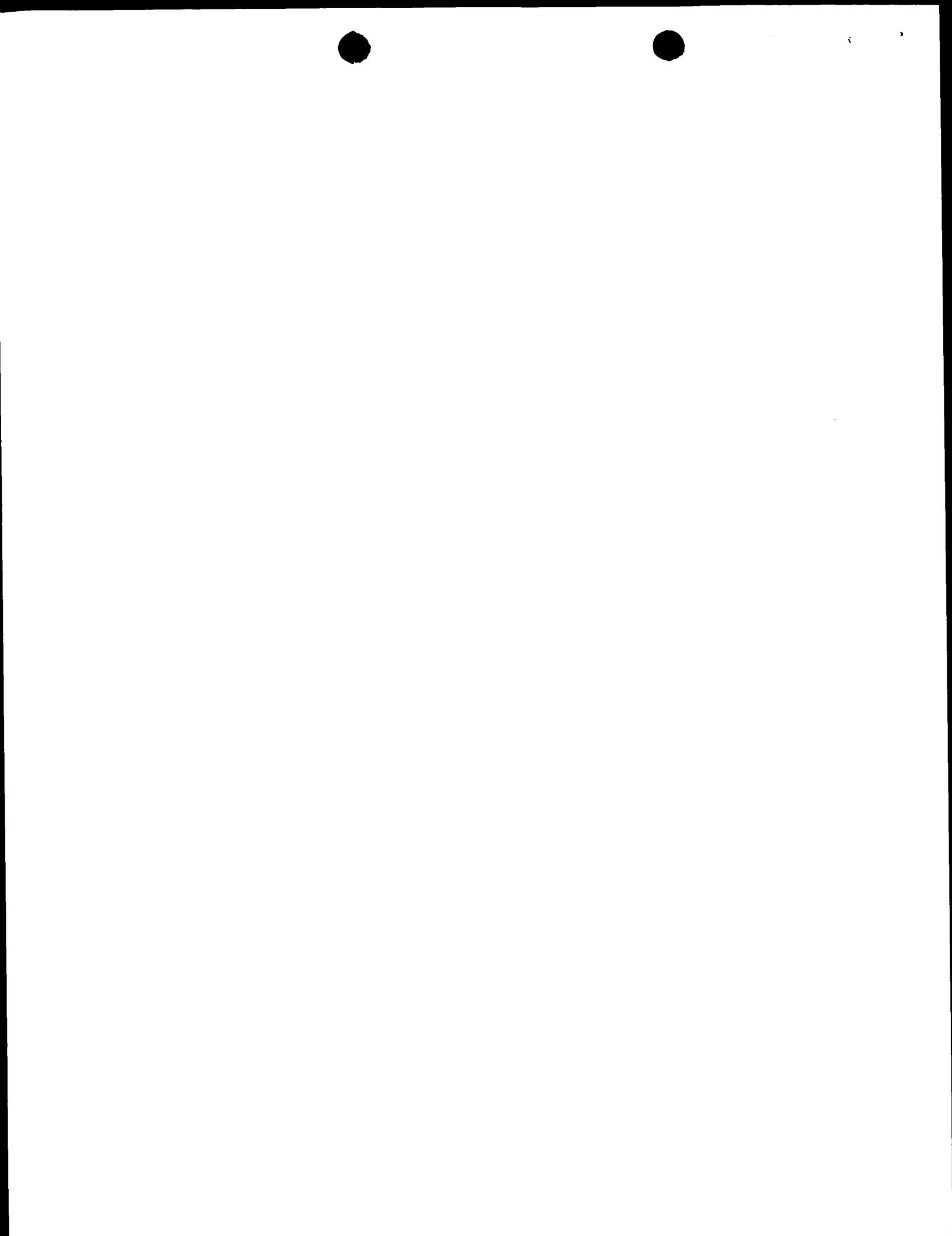
**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 99/01272

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0903354 A	24-03-1999	FR 2768738 A FR 2768739 A CN 1214351 A JP 11147912 A NO 984271 A	26-03-1999 26-03-1999 21-04-1999 02-06-1999 22-03-1999
EP 0726280 A	14-08-1996	FR 2730241 A AT 187182 T AT 179186 T AU 4722096 A CA 2168820 A CA 2168821 A CA 2185164 A CN 1134946 A CN 1134945 A CN 1145625 A DE 69602138 D DE 69602138 T DE 69605334 D EP 0726289 A EP 0760824 A EP 0832902 A ES 2132886 T FI 960545 A FI 960546 A FI 963982 A FR 2730240 A WO 9624620 A JP 8239434 A JP 8239510 A JP 9511786 T NO 960478 A NO 960479 A NO 964215 A SG 50421 A SG 64857 A US 5919871 A	09-08-1996 15-12-1999 15-05-1999 27-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 15-08-1996 06-11-1996 06-11-1996 19-03-1997 27-05-1999 25-11-1999 05-01-2000 14-08-1996 12-03-1997 01-04-1998 16-08-1999 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 09-08-1996 15-08-1996 17-09-1996 17-09-1996 25-11-1997 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 20-07-1998 25-05-1999 06-07-1999
WO 9736944 A	09-10-1997	AU 1975697 A AU 711277 B AU 2594697 A CN 1214705 A CN 1215402 A EP 0889918 A EP 0889890 A HU 9902432 A PL 329114 A PL 329115 A WO 9736894 A US 5721320 A	22-10-1997 07-10-1999 22-10-1997 21-04-1999 28-04-1999 13-01-1999 13-01-1999 29-11-1999 15-03-1999 15-03-1999 09-10-1997 24-02-1998
WO 9615166 A	23-05-1996	DE 4440675 A DE 59503546 D EP 0792298 A ES 2120776 T JP 10508651 T US 5910553 A	15-05-1996 15-10-1998 03-09-1997 01-11-1998 25-08-1998 08-06-1999



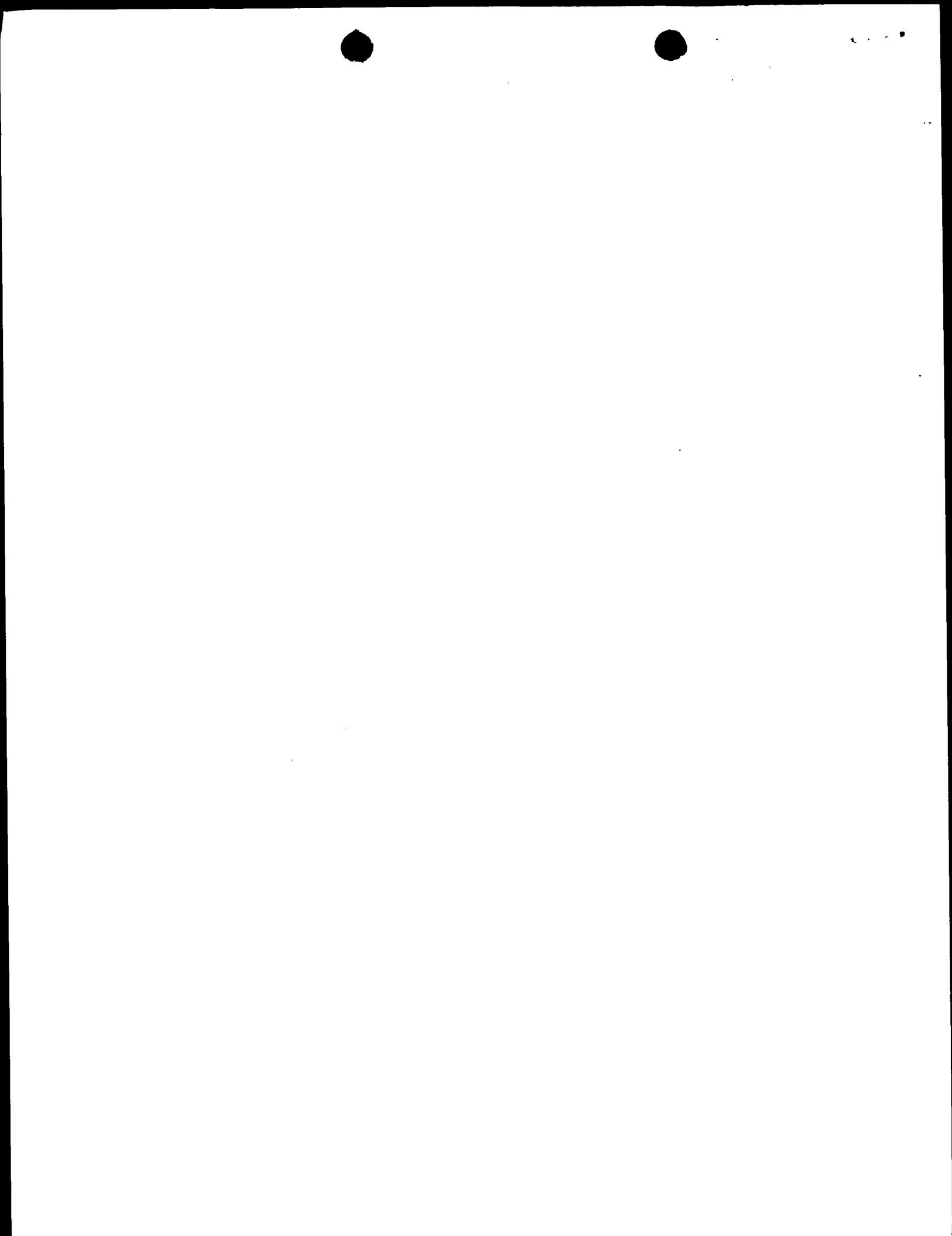
**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 99/01272

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9746593 A	11-12-1997	AU 3098297 A BR 9702291 A CA 2229978 A CN 1198750 A EP 0842198 A JP 11511202 T	05-01-1998 20-07-1999 11-12-1997 11-11-1998 20-05-1998 28-09-1999
DD 294493 A	02-10-1991	AUCUN	



W 09/701831

Translation

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference CC/mv-AM1345	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR99/01272	International filing date (day/month/year) 31 May 1999 (31.05.99)	Priority date (day/month/year) 03 June 1998 (03.06.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 279/02		
Applicant ATOFINA		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

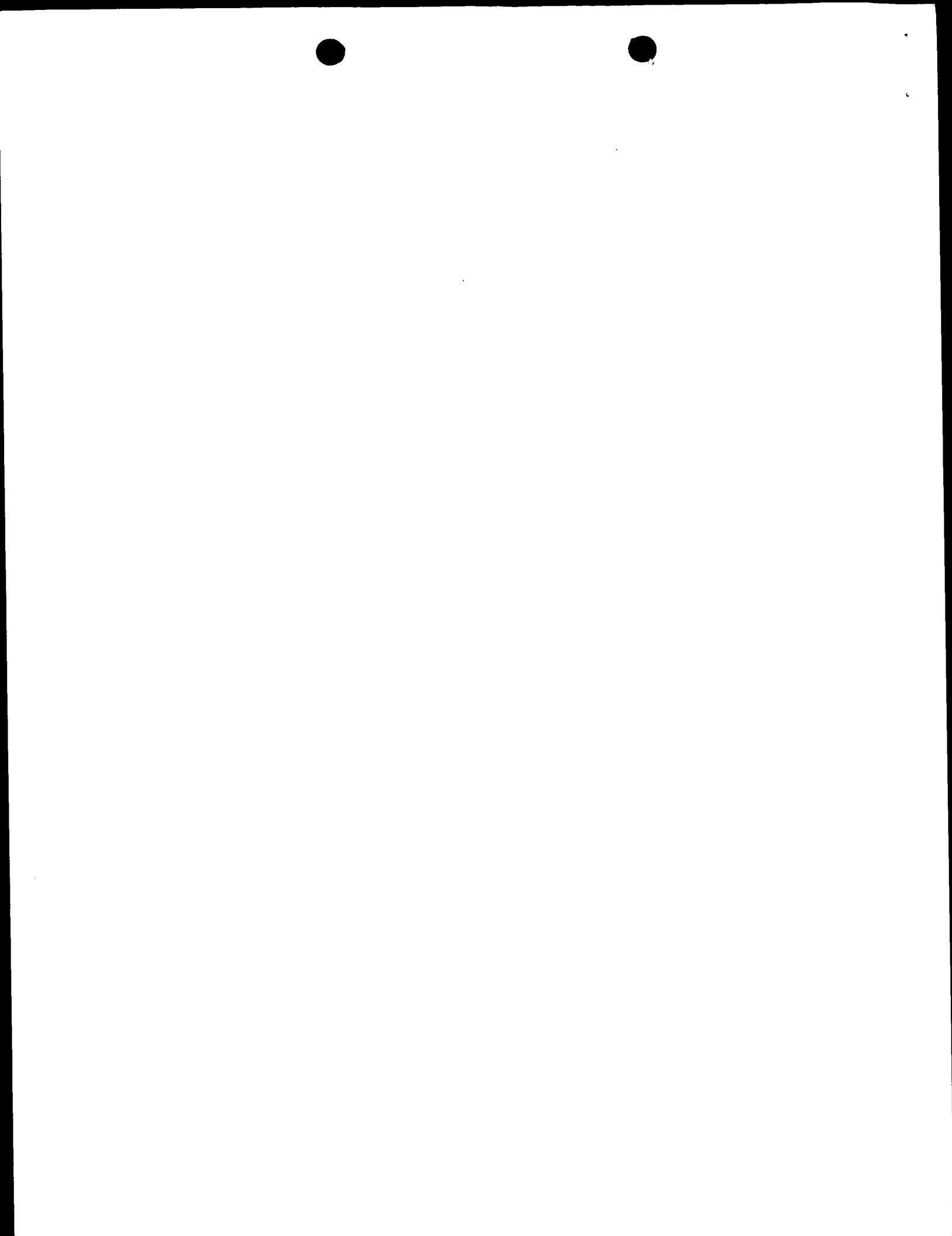
This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 8 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I  Basis of the report
- II  Priority
- III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV  Lack of unity of invention
- V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI  Certain documents cited
- VII  Certain defects in the international application
- VIII  Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 03 December 1999 (03.12.99)	Date of completion of this report 11 September 2000 (11.09.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/FR99/01272

**I. Basis of the report**

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

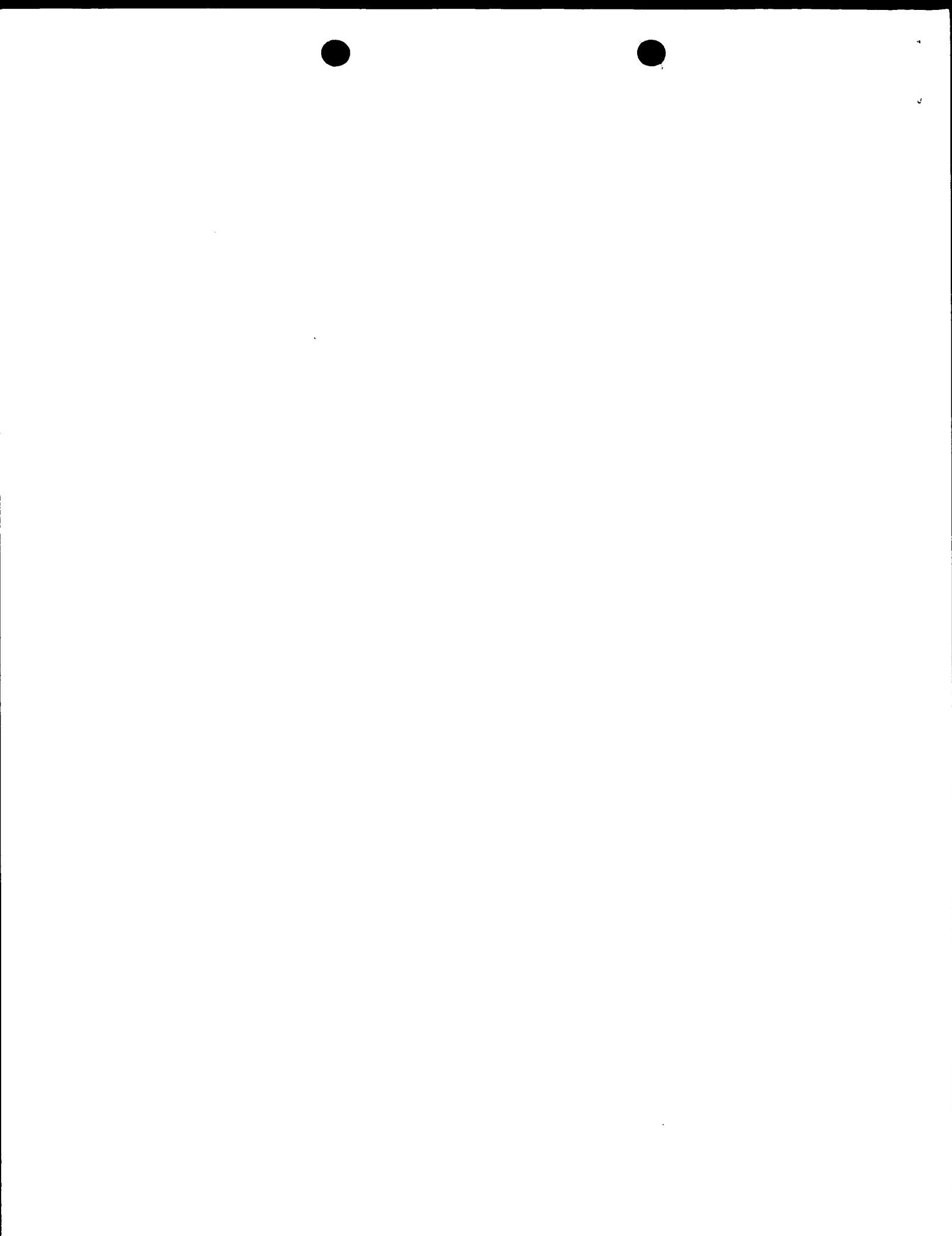
 the international application as originally filed. the description, pages 1-24, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_. the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-42, filed with the letter of 06 July 2000 (06.07.2000),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_. the drawings, sheets/fig 1/5-575, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

 the description, pages \_\_\_\_\_ the claims, Nos. \_\_\_\_\_ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/FR99/01272

**VI. Certain documents cited****1. Certain published documents (Rule 70.10)**

Application No. Patent No.	Publication date (day/month/year)	Filing date (day/month/year)	Priority date (valid claim) (day/month/year)
-------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------	---

**2. Non-written disclosures (Rule 70.9)**

Kind of non-written disclosure	Date of non-written disclosure (day/month/year)	Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)
--------------------------------	--	---

**See the separate sheet.**



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 99/01272

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-42	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-42	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-42	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents, which are numbered according to the order in which they are cited in the international search report:

D2: EP-A-0 726 280 (cited in the application)

D3: WO-A-97 36944

D4: WO-A-96 15166

D5: WO-A-97 46593

D6: DD-A-294 493

1. The method for preparing a composition including a vinylaromatic polymer matrix surrounding rubber nodules as defined in amended claim 1, the compositions as defined in claim 34 and amended claim 35, as well as the subject matter of claim 41, are novel (PCT Article 33(2)), since there is no direct and unequivocal disclosure in the relevant prior art, represented by documents D2 to D6, of a composition including a vinylaromatic polymer matrix surrounding rubber nodules, where the morphology and the size distribution of the nodules are as stipulated in independent claims 1, 34, 35 and 41.
2. The content of document D2, which is considered the

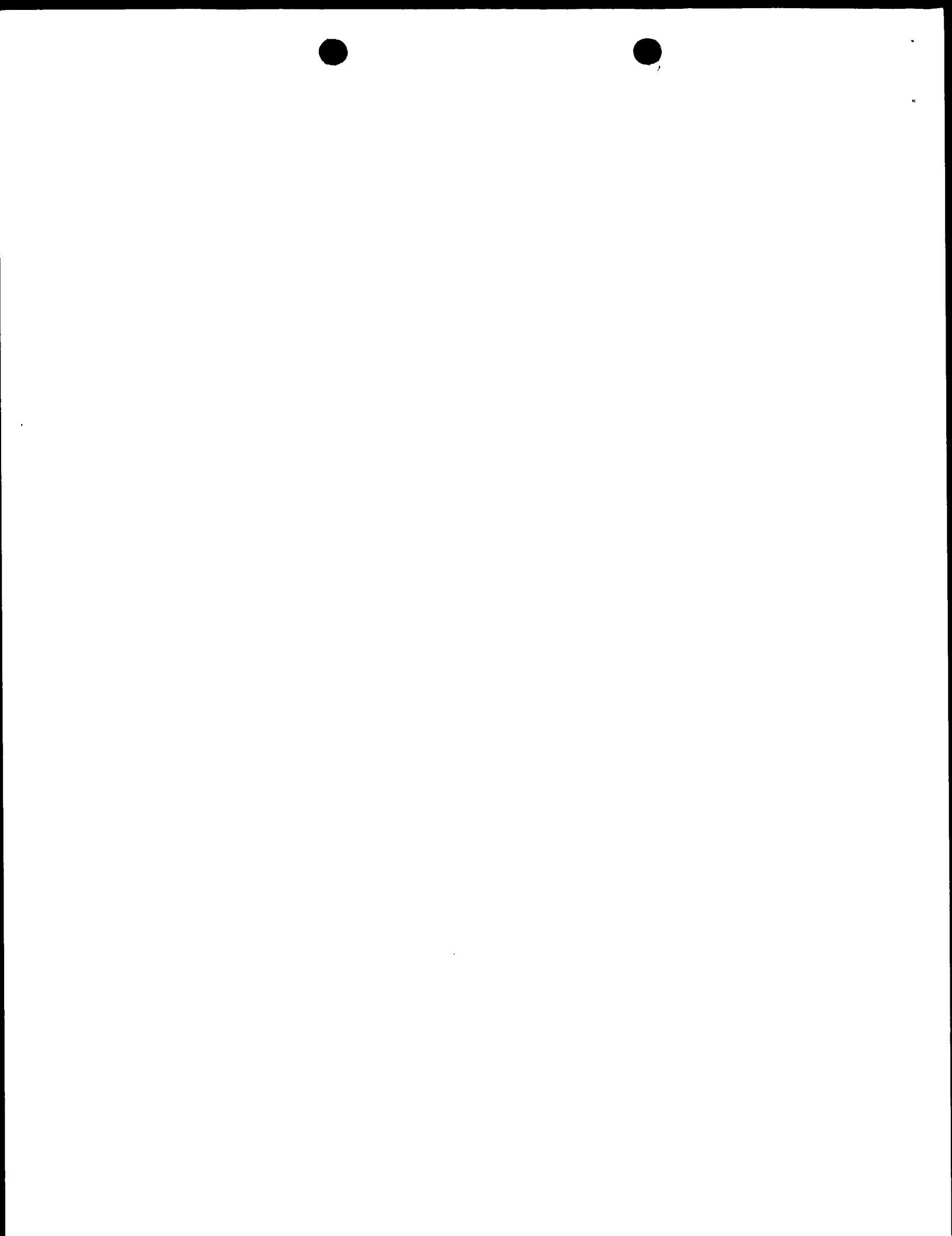


most relevant prior art, differs from the subject matter of claims 1, 34 and 35 in that a polymerization initiator is not necessarily required and in that the relationship specified in claim 1 of the present application, and the size distributions of the nodules specified therein, are not disclosed in said document.

According to the present application, the problem to be solved is that of developing a method for monitoring and selecting the morphology, as well as the size distribution, of the nodules of a vinylaromatic shock composition. The method in question should enable particularly shock resistant and/or glossy compositions to be obtained, with a high polymerization speed, and should also lead to compositions having a high fluidity and vicat softening temperature.

None of documents D3 to D6 contains a particular teaching relative to the effect of a relationship such as that specified in claim 1 of the present application on the size distribution of the nodules and on their morphology which would lead a person skilled in the art, confronted with the technical problem exposed above, to modify or adapt the content of document D2 in order to obtain an object covered by the terms of claims 1, 34 or 35 and therefore obtain the same results as those disclosed in the examples of the present application or in the additional example provided by the applicant in his letter of 5 July 2000.

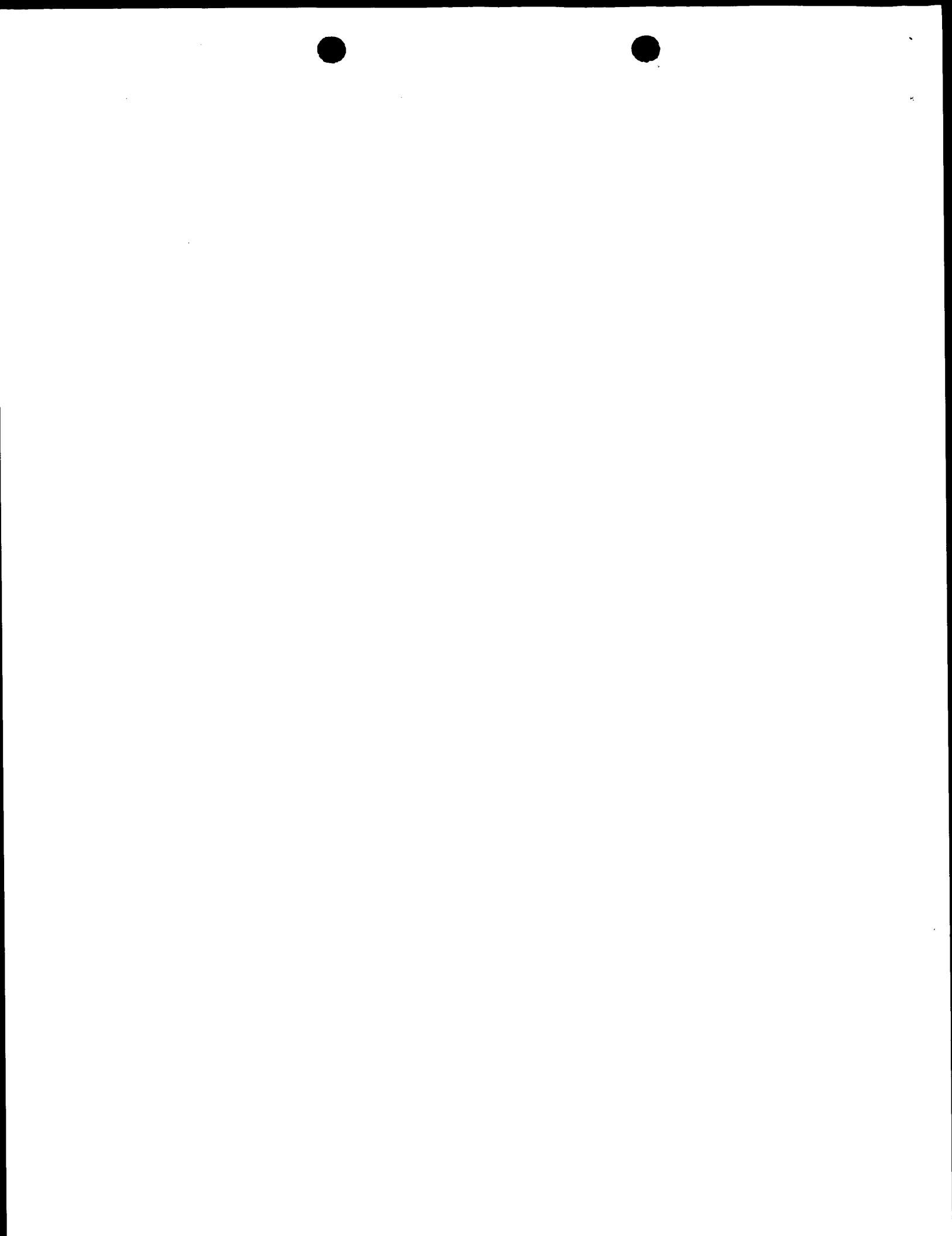
The subject matter of claims 1, 34 and 35, and the



**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**International application No.  
PCT/FR 99/01272

boxes produced by injecting a composition according to claim 35, which are specified in independent claim 41, therefore also involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

3. Claims 2 to 33 are dependent on claim 1 and claims 36 to 40 and 42 are dependent on claim 34 and/or claim 35. They therefore also meet, as such, the PCT requirements of novelty and inventive step.



**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/FR 99/01272

**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI

Certain published documents (PCT Rule 70.10)

EP-A-0903354 (D1)

Publication date: 24/03/1999

Filing date: 07/09/1998

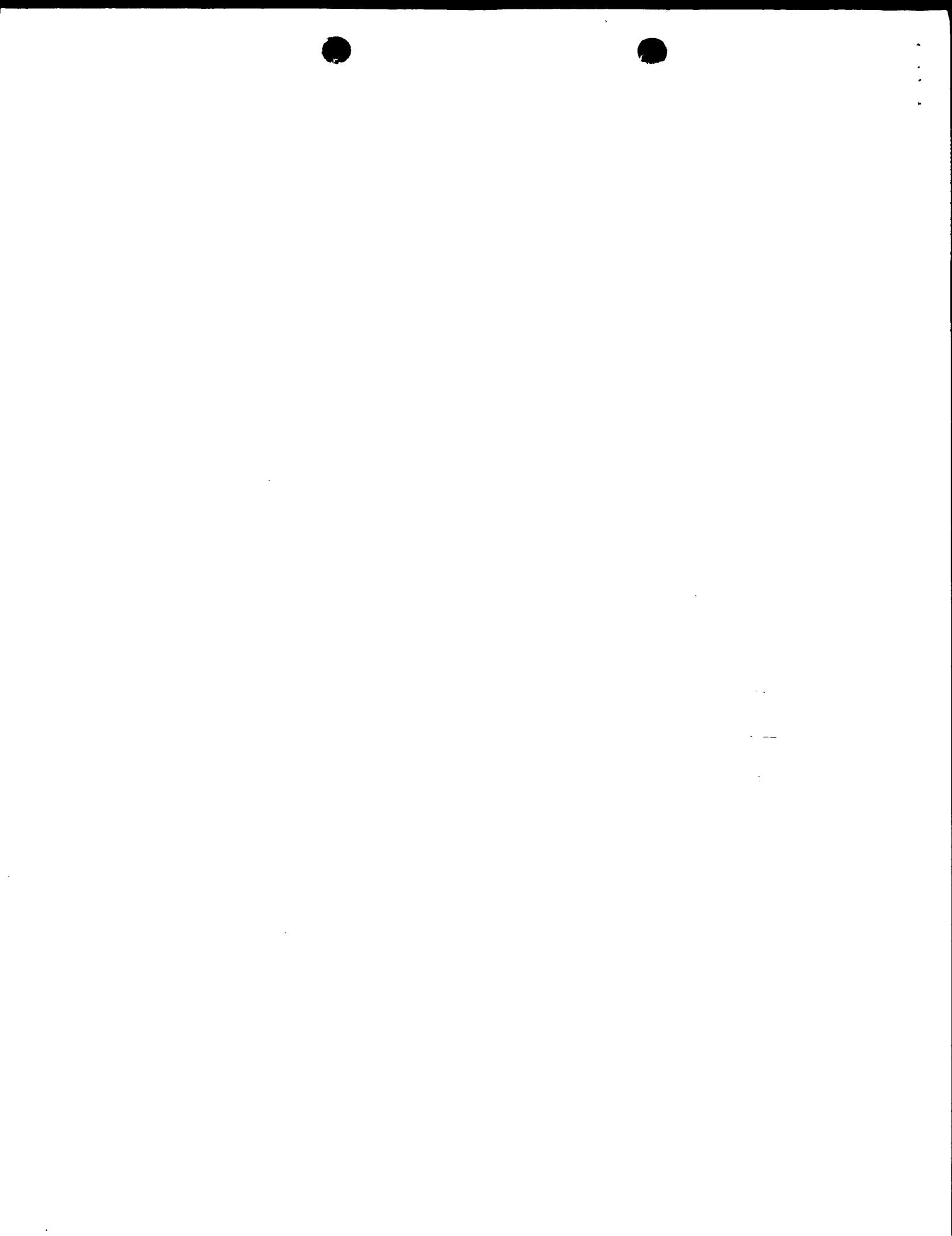
Priority date: 19/09/1997, 29/05/1998



**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**International application No.  
PCT/FR 99/01272**VII. Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. Contrary to the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), the relevant prior art disclosed in documents D3 and D6 has not been indicated in the description, nor have these documents been cited.
  
2. The description is not in line with the claims, as required by PCT Rule 5.1(a)(iii).



# PCT

## REQUETE

Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.

Réservé à l'office récepteur

Demande internationale n°

Date du dépôt international

Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"

Référence du dossier du déposant ou du mandataire (*facultatif*)  
(12 caractères au maximum) CC/vm-AM1345

**Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION POLYMERIQUE VINYLAROMATIQUE CHOC PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION.**

**Cadre n° II DEPOSANT**

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

ELF ATOCHEM S.A.

4/8 Cours Michelet

92800 PUTEAUX

FRANCE

Cette personne est aussi inventeur.

n° de téléphone  
33.1.49.00.73.61

n° de télécopieur  
33.1.49.00.80.87

n° de téleimprimeur

Nationalité (nom de l'Etat) : Française

Domicile (nom de l'Etat) : FRANCE

Cette personne est déposant pour :  tous les Etats désignés  tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique  les Etats-Unis d'Amérique seulement  les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

**Cadre n° III AUTRE(S) DEPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)**

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

BOUTILLIER Jean-Marc

14 rue Michelet

64000 PAU

FRANCE

Cette personne est :

déposant seulement

déposant et inventeur

inventeur seulement  
(Si cette case est cochée,  
ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) : Française

Domicile (nom de l'Etat) : FRANCE

Cette personne est déposant pour :  tous les Etats désignés  tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique  les Etats-Unis d'Amérique seulement  les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.

**Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRESENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE**

La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme:

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

ELF ATOCHEM S.A.

DCRD / DPI - M. Christian COLOMBIER

Cours Michelet - La Défense 10

92091 PARIS LA DEFENSE Cedex

FRANCE

n° de téléphone

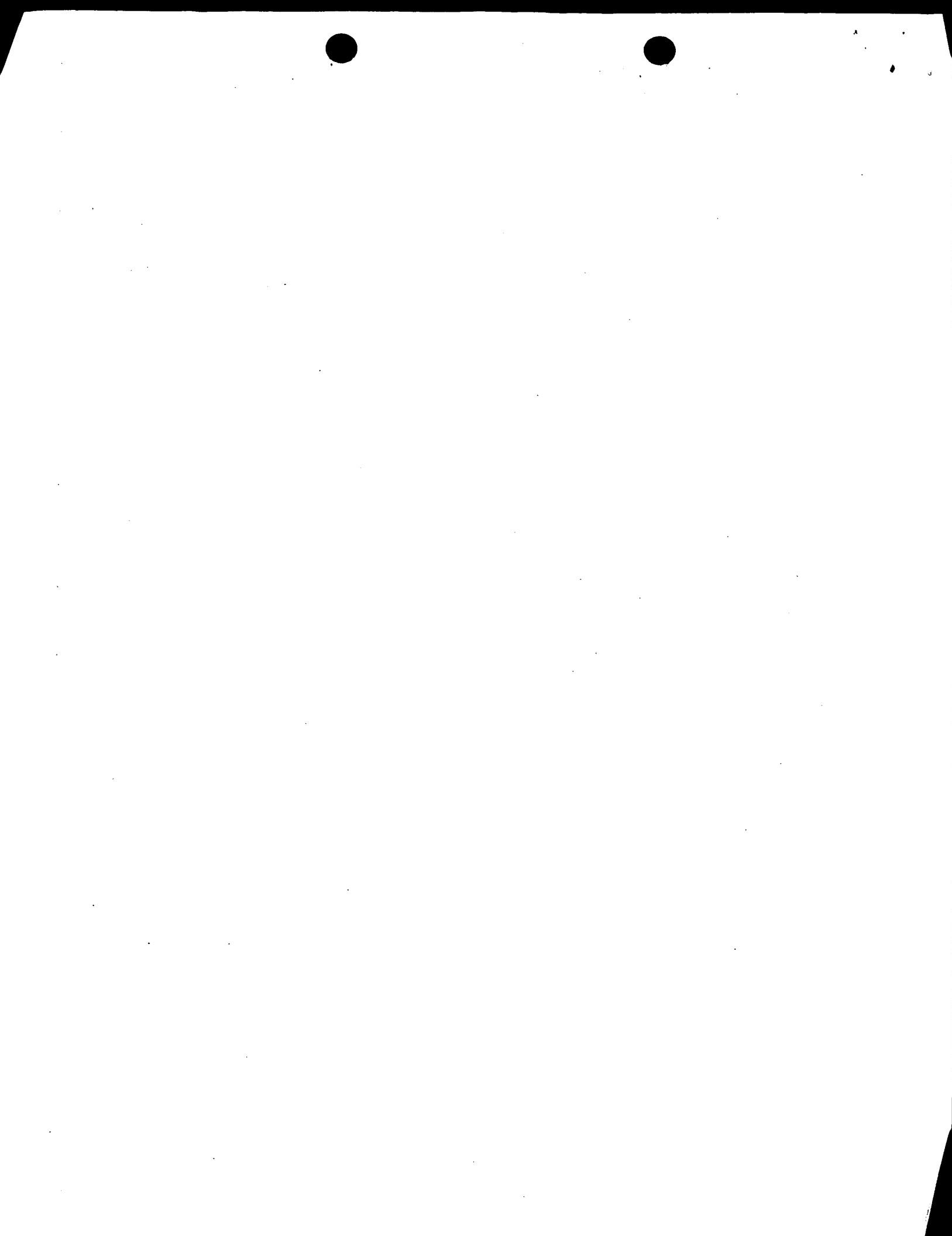
01.49.00.73.61

n° de télécopieur

33.1.49.00.80.87

n° de téleimprimeur

Adresse pour la correspondance: cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est/n'a été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.



**Cadre n° V DÉSIGNATION D'ÉTATS**

Les désignations suivantes sont faites conformément à la règle 4.9.a) (cocher les cases appropriées; une au moins doit l'être) :

**Brevet régional**

- AP Brevet ARIPO : GH Ghana, GM Gambie, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Soudan, SZ Swaziland, UG Ouganda, ZW Zimbabwe et tout autre État qui est un État contractant du Protocole de Harare et du PCT
- EA Brevet eurasien : AM Arménie, AZ Azerbaïdjan, BY Bélarus, KG Kirghizistan, KZ Kazakhstan, MD République de Moldova, RU Fédération de Russie, TJ Tadjikistan, TM Turkménistan et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet eurasien et du PCT
- EP Brevet européen : AT Autriche, BE Belgique, CH et LI Suisse et Liechtenstein, CY Chypre, DE Allemagne, DK Danemark, ES Espagne, FI Finlande, FR France, GB Royaume-Uni, GR Grèce, IE Irlande, IT Italie, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Pays-Bas, PT Portugal, SE Suède et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT
- OA Brevet OAPI : BF Burkina Faso, BJ Bénin, CF République centrafricaine, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroun, GA Gabon, GN Guinée, GW Guinée-Bissau, ML Mali, MR Mauritanie, NE Niger, SN Sénégal, TD Tchad, TG Togo et tout autre État qui est un État membre de l'OAPI et un État contractant du PCT (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée) .....

**Brevet national (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée) :**

- |   |  |
|---|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albanie .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> LS Lesotho .....                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Arménie .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> LT Lituanie .....                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> AT Autriche .....                                   | <input checked="" type="checkbox"/> LU Luxembourg .....                            |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australie .....                                  | <input checked="" type="checkbox"/> LV Lettonie .....                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Azerbaïdjan .....                                | <input checked="" type="checkbox"/> MD République de Moldova .....                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnie-Herzégovine .....                         | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagascar .....                            |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbade .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> MK Ex-République yougoslave de Macédoine ..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgarie .....                                   | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolie .....                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brésil .....                                     | <input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi .....                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Bélarus .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexique .....                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada .....                                     | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norvège .....                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> CH et LI Suisse et Liechtenstein .....              | <input checked="" type="checkbox"/> NZ Nouvelle-Zélande .....                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN Chine .....                                      | <input checked="" type="checkbox"/> PL Pologne .....                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Cuba .....                                       | <input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal .....                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ République tchèque .....                         | <input checked="" type="checkbox"/> RO Roumanie .....                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE Allemagne .....                                  | <input checked="" type="checkbox"/> RU Fédération de Russie .....                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> DK Danemark .....                                   | <input checked="" type="checkbox"/> SD Soudan .....                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estonie .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> SE Suède .....                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> ES Espagne .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapour .....                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> FI Finlande .....                                   | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slovénie .....                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> GB Royaume-Uni .....                                | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slovaquie .....                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> GD Grenade .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone .....                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Géorgie .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tadjikistan .....                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana .....                                      | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkménistan .....                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> GM Gambie .....                                     | <input checked="" type="checkbox"/> TR Turquie .....                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Croatie .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinité-et-Tobago .....                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Hongrie .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine .....                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonésie .....                                  | <input checked="" type="checkbox"/> UG Ouganda .....                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israël .....                                     | <input checked="" type="checkbox"/> US États-Unis d'Amérique .....                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> IN Inde .....                                       | <input checked="" type="checkbox"/> .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Islande .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Ouzbékistan .....                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japon .....                                      | <input checked="" type="checkbox"/> VN Viet Nam .....                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> KE Kenya .....                                      | <input checked="" type="checkbox"/> YU Yougoslavie .....                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kirghizistan .....                               | <input checked="" type="checkbox"/> ZW Zimbabwe .....                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP République populaire démocratique de Corée ..... | <input checked="" type="checkbox"/> .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR République de Corée .....                        | <input checked="" type="checkbox"/> .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kazakhstan .....                                 | <input checked="" type="checkbox"/> .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Sainte-Lucie .....                               | <input checked="" type="checkbox"/> .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka .....                                  | <input checked="" type="checkbox"/> .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> LR Libéria .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> .....  |

Cases réservées pour la désignation (aux fins d'un brevet national) d'États qui sont devenus parties au PCT après la publication de la présente feuille :

- .....
- .....
- .....

**Déclaration concernant les désignations de précaution :** outre les désignations faites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément à la règle 4.9.b) toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation indiquée dans le cadre supplémentaire comme étant exclue de la portée de cette déclaration. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité doit être considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai. (Pour confirmer une désignation, il faut déposer une déclaration contenant la désignation en question et payer les taxes de désignation et de confirmation. La confirmation doit parvenir à l'office récepteur dans le délai de 15 mois.)



**Cadre n° VI REVENDICATION DE PRIORITE**

D'autres revendications de priorité sont indiquées dans le cadre supplémentaire.

Date de dépôt de la demande antérieure (jour/mois/année)	Numéro de la demande antérieure	Lorsque la demande antérieure est une :		
		demande nationale : pays	demande régionale :* office régional	demande internationale : office récepteur
(1) 3 JUIN 1998	98 06940	FRANCE		
(2)				
(3)				

L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures (seulement si la demande antérieure a été déposée auprès de l'office qui, aux fins de la présente demande internationale, est l'office récepteur) indiquées ci-dessus au(x) point(s) :

\* Si la demande antérieure est une demande ARIPO, il est obligatoire d'indiquer dans le cadre supplémentaire au moins un pays partie à la Convention de Paris pour la protection de la propriété industrielle pour lequel cette demande antérieure a été déposée (règle 4.10.b.ii)). Voir le cadre supplémentaire.

**Cadre n° VII ADMINISTRATION CHARGEÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE**

Choix de l'administration chargée de la recherche internationale (ISA) (si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes pour procéder à la recherche internationale, indiquer l'administration choisie; le code à deux lettres peut être utilisé) :

ISA / EP (OEB)

Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche (si une recherche antérieure a été effectuée par l'administration chargée de la recherche internationale ou demandée à cette dernière) :

Date (jour/mois/année)      Numéro      Pays (ou office régional)

14 janvier 1999      FA 558706

INPI (OEB)

**Cadre n° VIII BORDEREAU; LANGUE DE DEPOT**

La présente demande internationale contient le nombre de feuillets suivant :

requête	: 3
description (sauf partie réservée au listage des séquences)	: 24
revendications	: 7
abrégé	: 1
dessins	: 5
partie de la description réservée au listage des séquences	:
Nombre total de feuillets	: 40

Le ou les éléments cochés ci-après sont joints à la présente demande internationale :

1.  feuille de calcul des taxes
2.  pouvoir distinct signé
3.  copie du pouvoir général; numéro de référence, le cas échéant :
4.  explication de l'absence d'une signature
5.  document(s) de priorité indiqué(s) dans le cadre n° VI au(x) point(s) :
6.  traduction de la demande internationale en (langue) :
7.  indications séparées concernant des micro-organismes ou autre matériel biologique déposés
8.  listage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés sous forme déchiffrable par ordinateur
9.  autres éléments (préciser) :

Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé :

Langue de dépôt de la demande internationale : Française

**Cadre n° IX SIGNATURE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE**

A côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête, à quel titre l'intéressé signe.

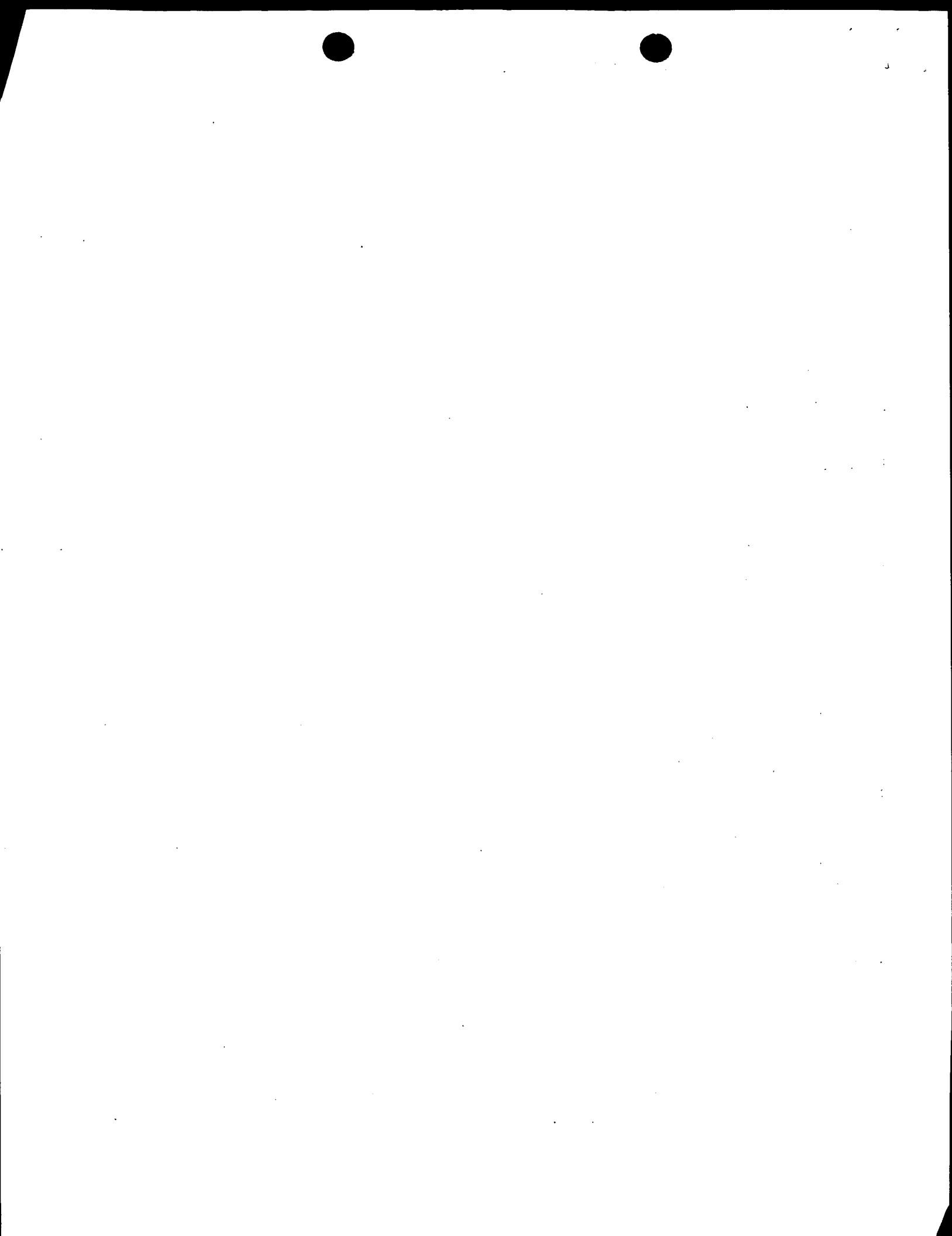
COLOMBIER Christian pour ELF ATOCHEM S.A.

Réserve à l'office récepteur

1. Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale :	2. Dessins : <input type="checkbox"/> reçus : <input type="checkbox"/> non reçus :
3. Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :	
4. Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT :	
5. Administration chargée de la recherche internationale (si plusieurs sont compétentes) : ISA /	6. <input type="checkbox"/> Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche.

Réserve au Bureau international

Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international :



# PCT

## FEUILLE DE CALCUL DES TAXES

Annexe de la requête

Réervé à l'office récepteur

Demande internationale n°

Timbre à date de l'office récepteur

Référence du dossier du déposant ou du mandataire CC/vm - AM 1345

Déposant

ELF ATOCHEM S.A.

### CALCUL DES TAXES PRESCRITES

1. TAXE DE TRANSMISSION . . . . .

400,00

T

2. TAXE DE RECHERCHE . . . . .

7 372,96

S

Recherche internationale à effectuer par EP

(Si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes en ce qui concerne la demande internationale, inscrire le nom de celle qui est choisie pour la recherche internationale.)

3. TAXE INTERNATIONALE

Taxe de base

La demande internationale contient 40 feuilles.

30 premières feuilles . . . . . 2 690,00

b1

10

x 60

= 600,00

b2

feuilles suivantes montant additionnel

Additionner les montants portés dans les cadres

b1 et b2 et inscrire le total dans le cadre B . . . . .

3 290,00

B

Taxes de désignation

La demande internationale contient 74 désignations.

10

x 620

= 620,00

D

nombre de taxes de désignation dues (maximum 10)

Additionner les montants portés dans les cadres B et D, et inscrire le total dans le cadre I

(Les déposants de certains Etats ont droit à une réduction de 75 % sur la taxe internationale. Lorsque le déposant a (ou tous les déposants ont) droit à cette réduction, la somme devant figurer sous I est égale à 25 % de la somme des montants figurant sous B et D.)

9490,00

I

4. TAXE AFFÉRENTE AU DOCUMENT DE PRIORITÉ (le cas échéant) .

P

5. TOTAL DES TAXES DUES

Additionner les montants portés dans les cadres T, S et P, et inscrire le résultat dans le cadre TOTAL . . . . .

17 262,96

TOTAL

Les taxes de désignation seront payées ultérieurement.

### MODE DE PAIEMENT

autorisation de débiter un compte de dépôt (voir ci-dessous)

traite bancaire

coupons

chèque

espèces

autres (préciser):

mandat postal

timbres fiscaux

### AUTORISATION CONCERNANT UN COMPTE DE DÉPÔT (les offices récepteurs ne permettent pas tous l'utilisation de ce mode de paiement)

L'office récepteur/  est autorisé à débiter mon compte de dépôt du total des taxes indiqué ci-dessus.

(cette case ne peut être cochée que si les conditions relatives aux comptes de dépôt établies par l'office récepteur le permettent) est autorisé à débiter mon compte de dépôt de tout montant manquant – ou à le créditer de tout excédent – dans le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus.

est autorisé à débiter mon compte de dépôt du montant de la taxe afférante à l'établissement du document de priorité et à sa transmission au Bureau international de l'OMPI.

306

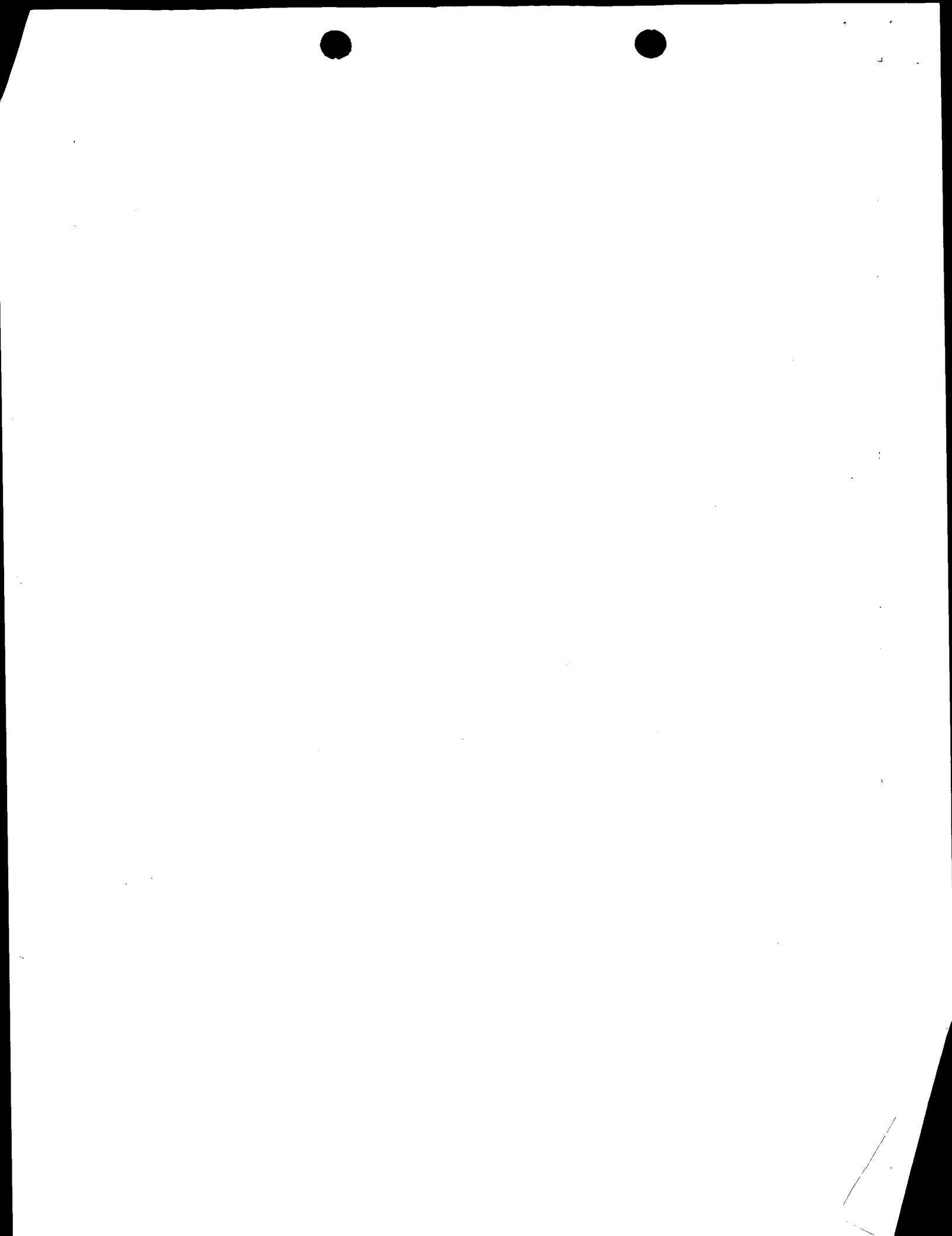
31 mai 1999

Numéro du compte de dépôt

Date (jour/mois/année)

Signature

COLOMBIER Christian



**PCT**  
**POUVOIR**

(pour une demande internationale déposée en vertu du traité de coopération en matière de brevets)  
(Règle 90.4 du PCT)

**Le(s) déposant(s) soussigné(s) (noms à indiquer tels qu'ils figurent dans la requête) :**

BOUTILLIER Jean-Marc

désigne(nt) la personne suivante :  comme mandataire  comme représentant commune

**Nom et adresse**

*(Nom de famille suivi du prénom ; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays).*

M. Christian COLOMBIER  
DCRD / DPI  
Cours Michelet – La Défense 10  
92091 PARIS LA DEFENSE Cedex  
FRANCE

pour le(s) représenter :  auprès de toutes les administrations internationales compétentes  
 auprès de l'administration chargée de la recherche internationale  
 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international pour ce qui concerne la demande internationale :

pour ce qui concerne la demande internationale suivante :

**Titre de l'invention :** Polymère vinylaromatique choc par polymérisation d'un monomère vinylaromatique en présence d'un radical libre stable et d'un amorceur de polymérisation.

Référence du dossier du déposant ou du mandataire : CC/vm – AM 1345

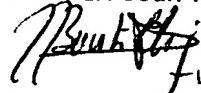
Numéro de demande internationale (s'il est déjà disponible) :

déposée auprès de l'Office suivant : INPI (Paris) en sa qualité d'office récepteur et pour faire ou recevoir des paiements en son (leur) nom.

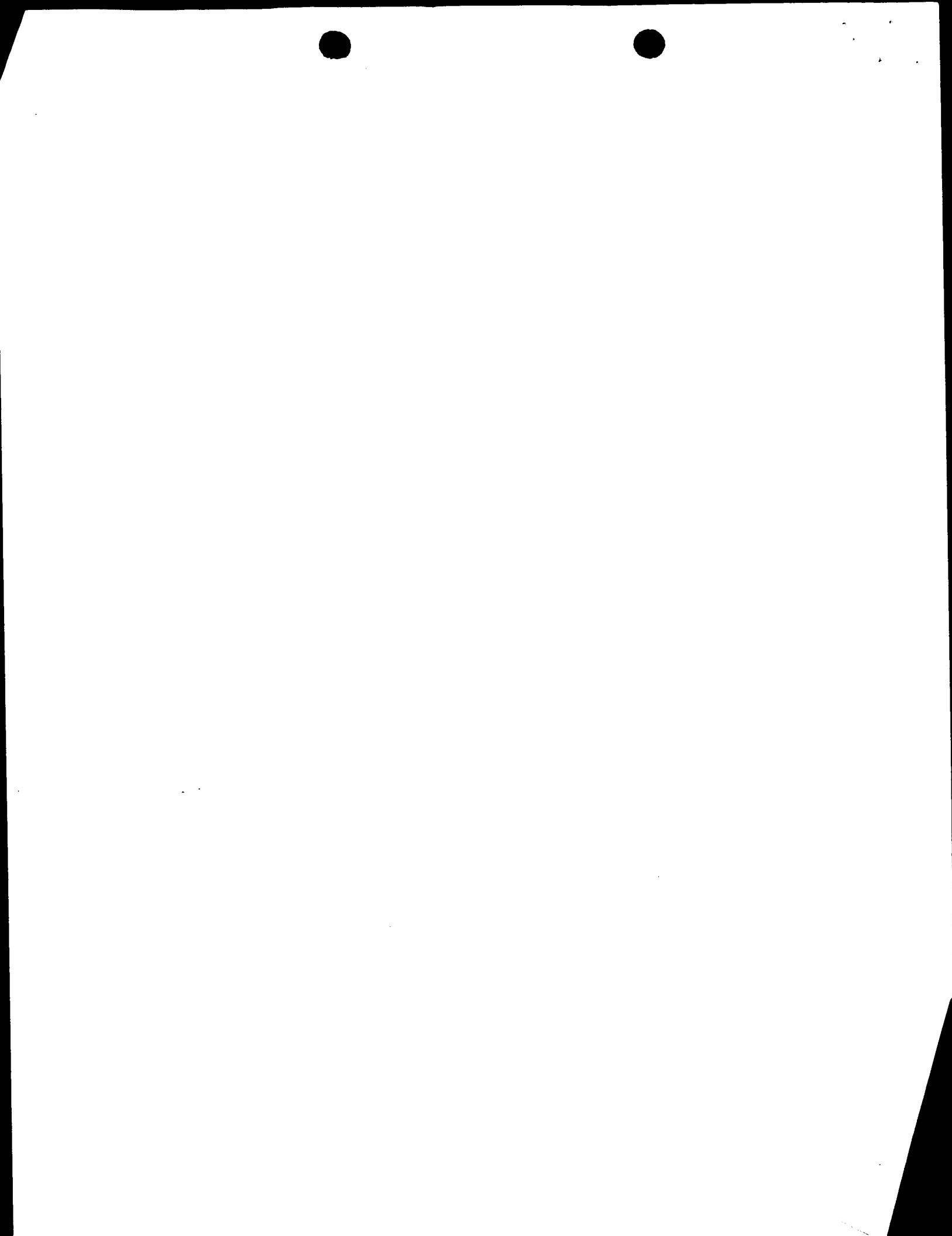
**Signature du (des) déposant(s) :**

*(s'il y a plusieurs déposants, chacun d'eux doit signer ; à côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête ou du présent pouvoir, à quel titre l'intéressé signe) :*

BOUTILLIER Jean-Marc



Date : 17 Jan 1999



**POUVOIR GENERAL**

La Société dite :

**ELF ATOCHEM S.A.**

Société Anonyme au Capital de 2953089200 F  
dont le siège social est :

**La Défense 10  
4 & 8 Cours Michelet  
92800 PUTEAUX  
Hauts-de-Seine (France)**

représentée par

**Michel ROCHE  
agissant par délégation du  
Président Directeur Général**

autorise par la présente :

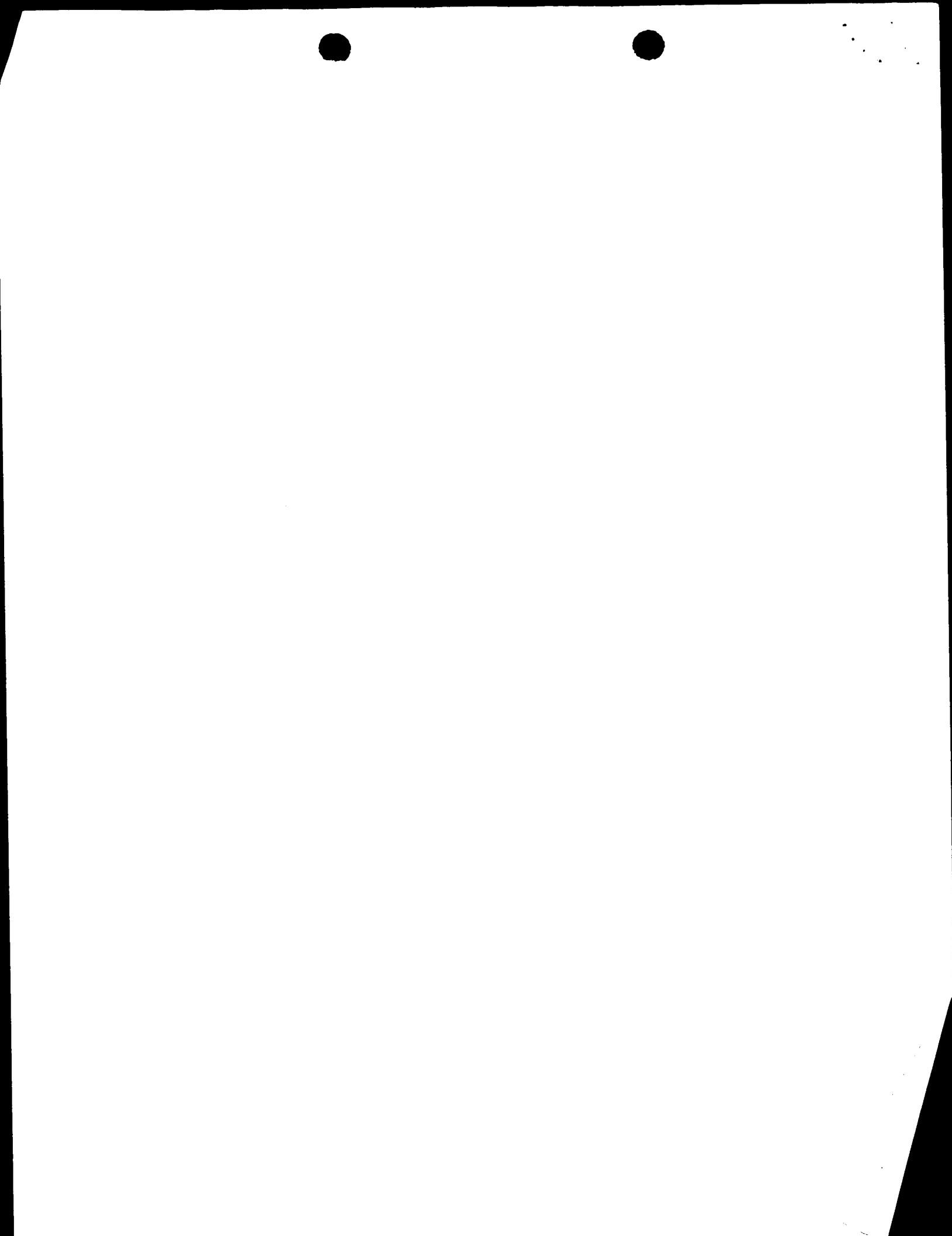
Mmes CHOSSON Patricia  
LUZIAU Nelly  
TREUIL Claude  
MM. COLOMBIER Christian  
HAICOUR Philippe  
KAPLAN Jean-Pierre  
LEBOULENGER Jean  
NEEL Henry  
POISSON Pierre  
RIEUX Michel

■ signer tout document quelconque relatif au dépôt, maintien, retrait,  
transfert de brevet et d'une manière générale relatif à la sauvegarde des droits des  
brevets de la Société, soit en France, soit à l'Etranger ;

■ représenter la Société, agir et recevoir des paiements dans toutes  
affaires relevant des procédures instituées par la Convention sur le brevet européen  
ou par le Traité de Coopération en matière de brevets.

Fait à PUTEAUX, le 31 Mars 1994

  
**Michel ROCHE**



# TOUTE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGEÉE DE  
L'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Destinataire:

COLOMBIER, Christian  
ATOFINA  
DCRD/DPI  
Cours Michelet  
La Défense 10  
F-92091 Paris La Défense Cedex  
FRANCE

PCT

## NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL (règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition  
(jour/mois/année)

**11.09.00**

Référence du dossier du déposant ou du mandataire  
CC/vm-AM1345

### NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale No.  
PCT/FR99/01272

Date du dépôt international (jour/mois/année)  
31/05/1999

Date de priorité (jour/mois/année)  
03/06/1998

Déposant  
ATOFINA et al.

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

#### 4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

**14 Sept. 2000**

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international

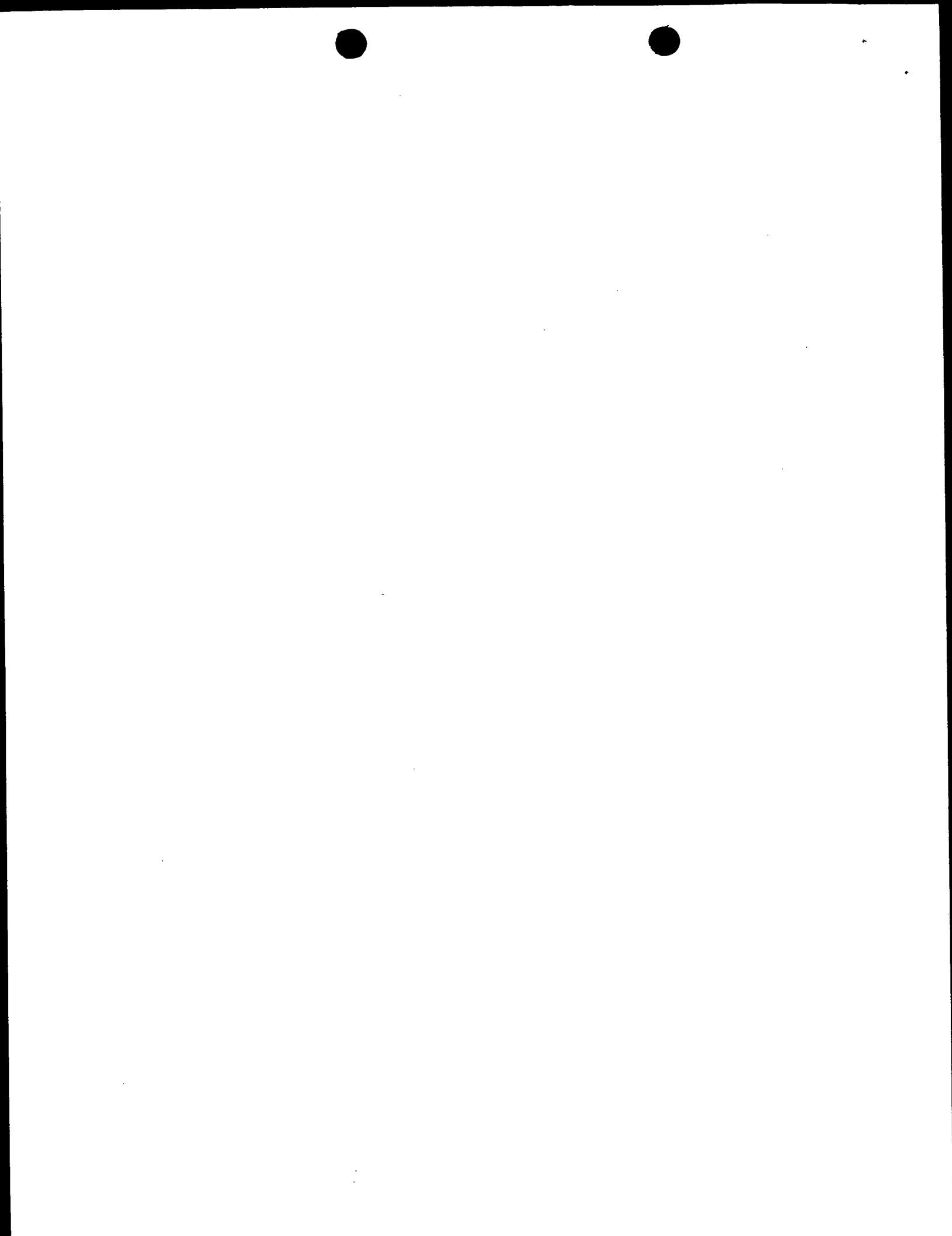
Office européen des brevets  
D-80298 Munich  
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Mastropietro, M

Tél. +49 89 2399-8092





# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

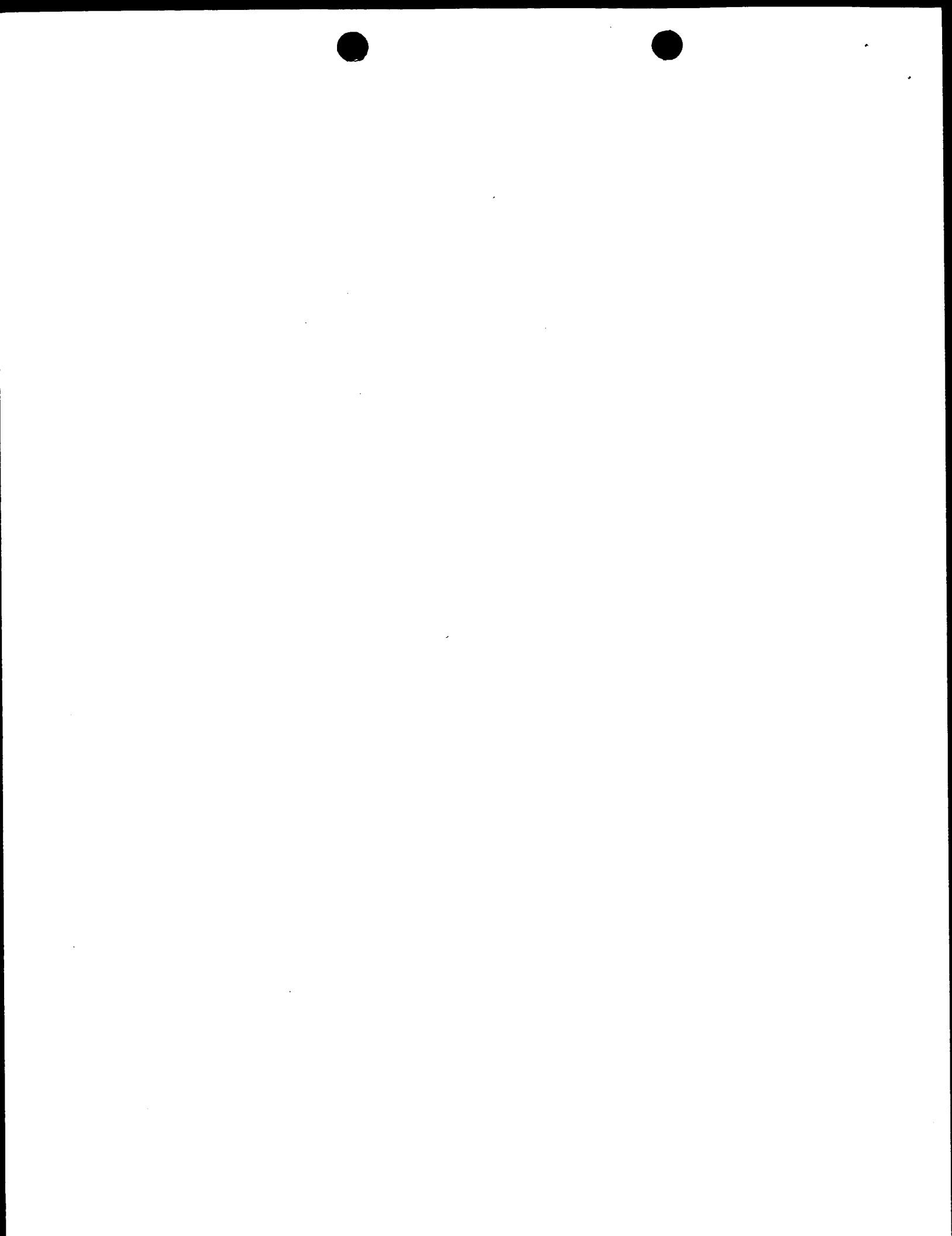
### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire CC/vm-AM1345	<b>POUR SUITE A DONNER</b>	voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/415)
Demande internationale n° PCT/FR99/01272	Date du dépôt international ( <i>jour/mois/année</i> ) 31/05/1999	Date de priorité ( <i>jour/mois/année</i> ) 03/06/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08F279/02		
Déposant ATOFINA et al.		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent 8 feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I   <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport</li> <li>II   <input type="checkbox"/> Priorité</li> <li>III   <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle</li> <li>IV   <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention</li> <li>V   <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration</li> <li>VI   <input checked="" type="checkbox"/> Certains documents cités</li> <li>VII   <input checked="" type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale</li> <li>VIII   <input type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale</li> </ul>		

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 03/12/1999	Date d'achèvement du présent rapport <i>11.09.00</i>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé  <b>Hollender, C</b> <i>N° de téléphone +49 89 2399 8165</i>





**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/01272

**I. Base du rapport**

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

**Description, pages:**

1-24                   version initiale

**Revendications, N°:**

1-42                   reçue(s) le                   06/07/2000   avec la lettre du           05/07/2000

**Dessins, feuilles:**

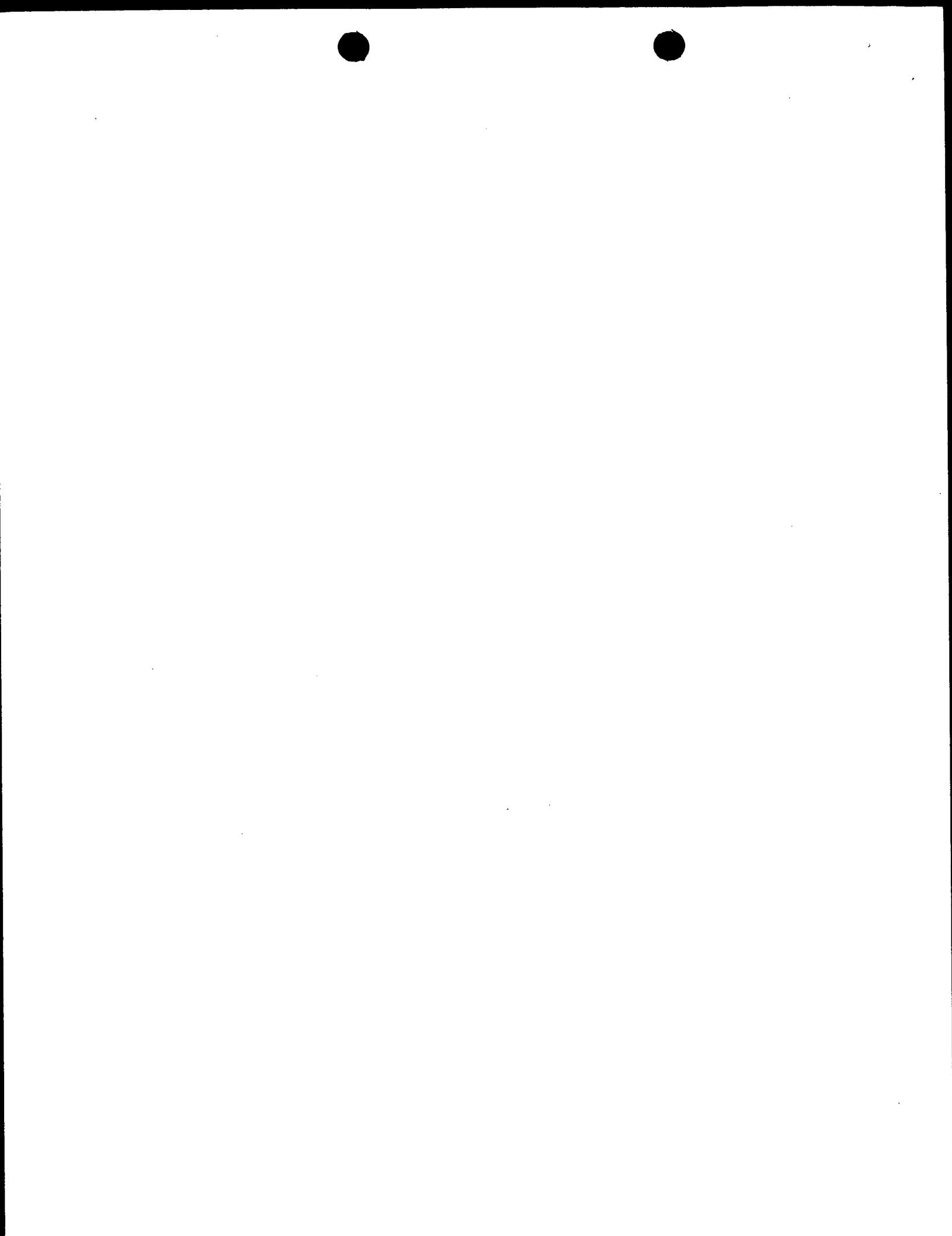
1/5-5/5               version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- de la description,      pages :
- des revendications,    n°s :
- des dessins,            feuilles :

3.  Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/01272

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications 1-42
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-42
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-42
	Non : Revendications

**2. Citations et explications**

**voir feuille séparée**

**VI. Certain documents cités**

**1. Certains documents publiés (règle 70.10)**

**et / ou**

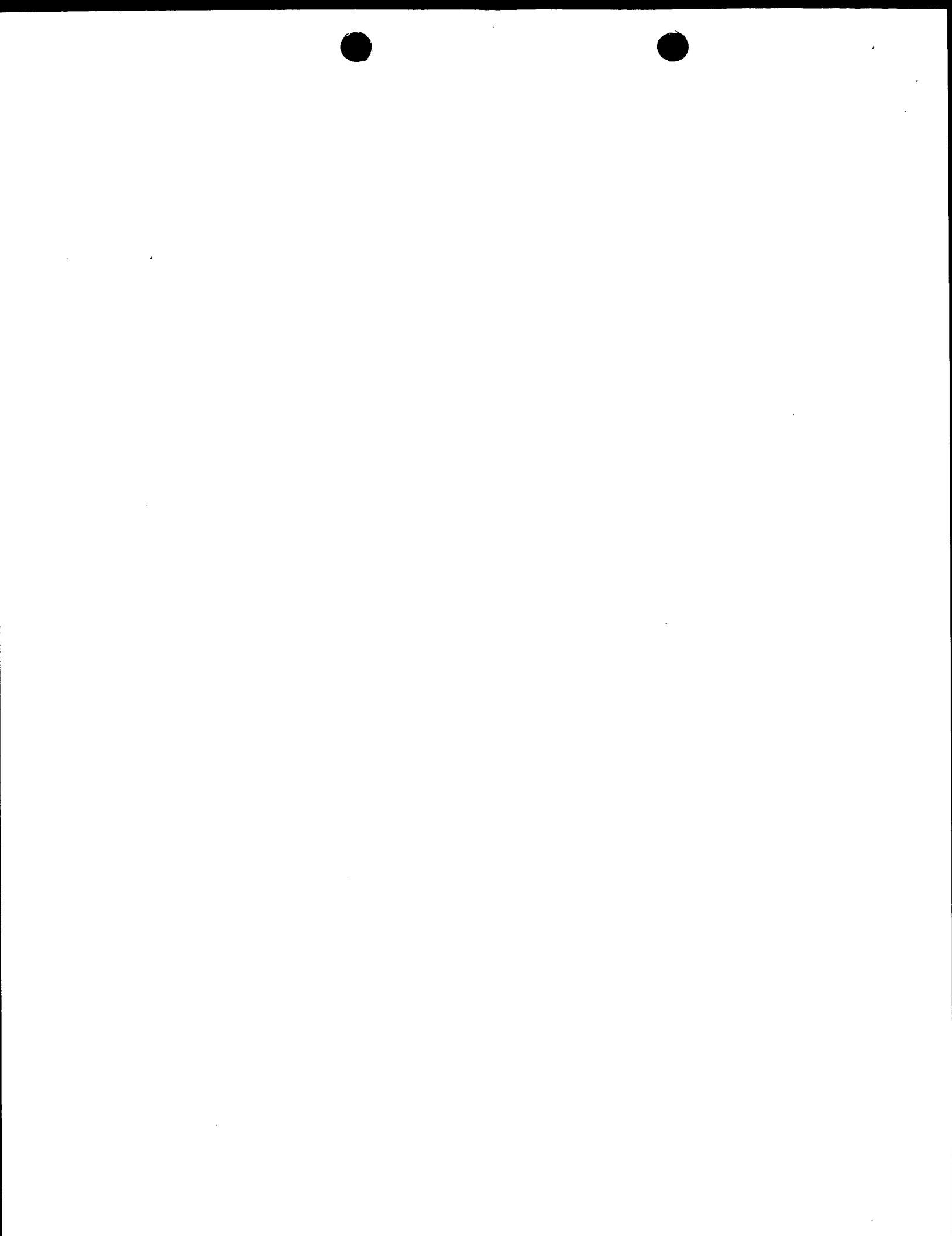
**2. Divulgations non écrites (règle 70.9)**

**voir feuille séparée**

**VII. Irrégularités dans la demande internationale**

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :

**voir feuille séparée**



**Concernant le point V**

**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

Il est fait référence aux documents suivants, numérotés en fonction de leur ordre de citation dans le rapport de recherche internationale:

D2: EP-A-0 726 280 (cité dans la demande)

D3: WO-A-97 36944

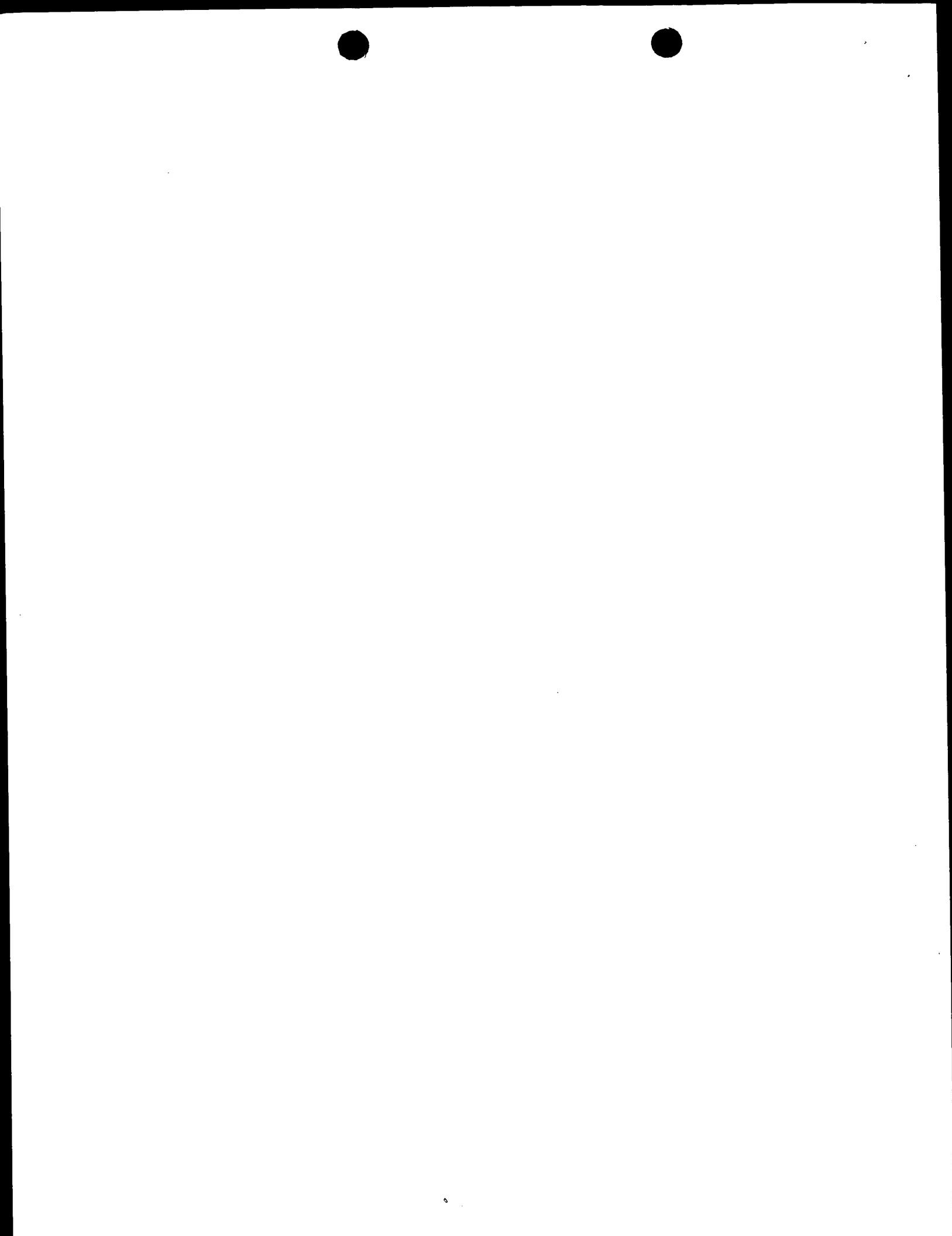
D4: WO-A-96 15166

D5: WO-A-97 46593

D6: DD-A-294 493

1. Le procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc telle qu'il est défini dans la revendication 1 amendée, les compositions telles qu'elles sont définies dans la revendication 34 et dans la revendication 35 amendée ainsi que l'objet de la revendication 41 sont nouveaux (article 33(2) PCT), en raison de l'absence d'une divulgation directe et sans aucune équivoque dans l'art antérieur pertinent, constitué par les documents D2 à D6, d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc dont la morphologie et la distribution de la taille des nodules est conforme à ce qui est requis dans les revendications indépendantes 1, 34, 35 et 41.
  
2. Le contenu du document D2, qui est considéré comme représentant l'état de la technique le plus pertinent, diffère de l'objet des revendications 1, 34 et 35 en ce qu'un amorceur de polymérisation n'y est pas nécessairement requis et en ce que la relation spécifiée dans la revendication 1 de la présente demande, et aucune des distributions de la taille des nodules qui y sont spécifiées n'y sont divulguées.

Selon la présente demande, le problème à résoudre réside dans la mise au point d'un procédé permettant de contrôler et de choisir la morphologie ainsi que la distribution des tailles de nodules d'une composition vinylaromatique choc; le procédé visé doit permettre l'obtention de compositions particulièrement



**RAPPORT D'EXAMEN**

Demande internationale n° PCT/FR99/01272

**PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPARÉE**

résistantes aux chocs et/ou particulièrement brillantes, avec une vitesse de polymérisation élevée et il doit également mener à des compositions présentant une fluidité et un point vicat élevé.

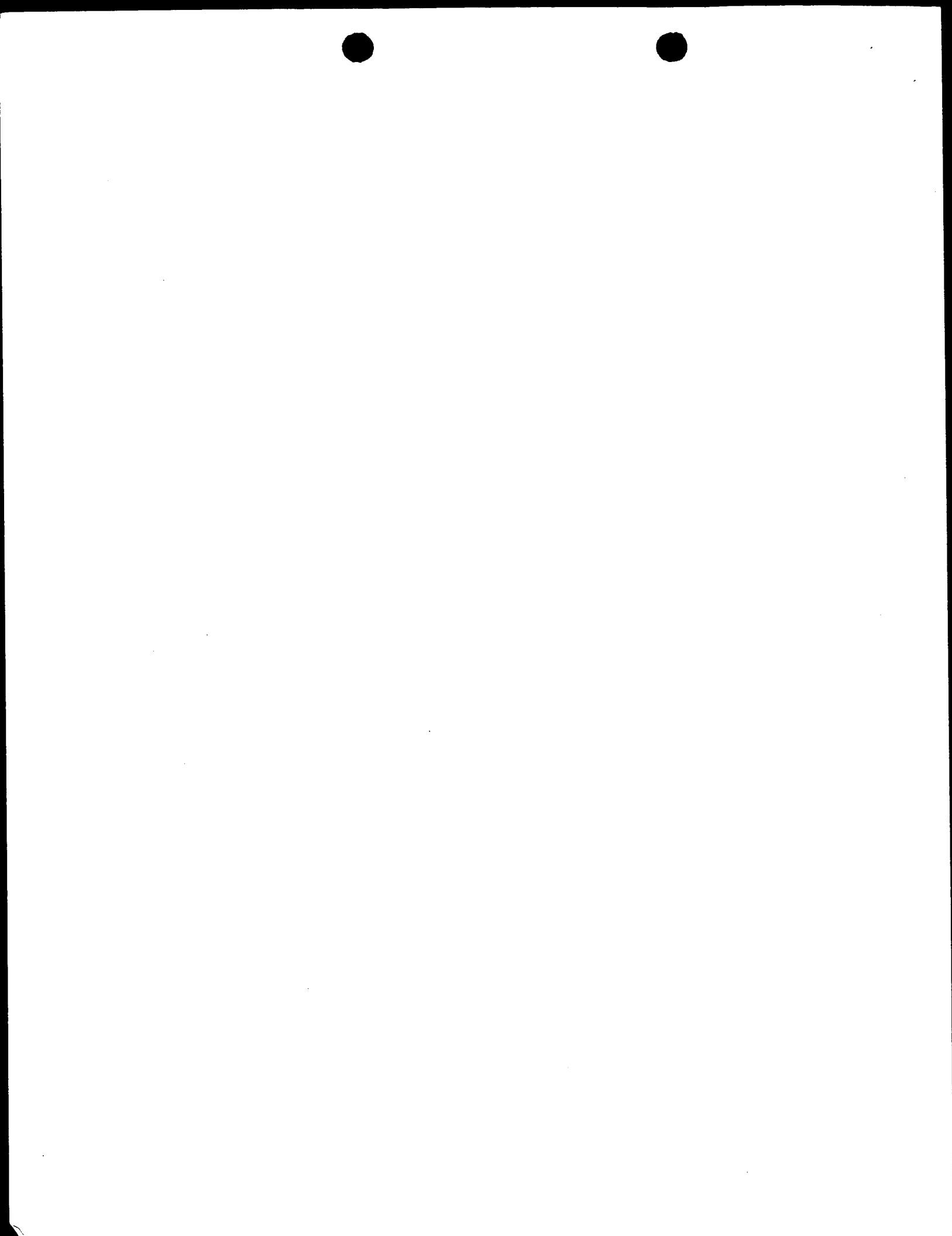
Aucun des documents D3 à D6 ne comporte un enseignement particulier relatif à l'incidence d'une relation du type de celle spécifiée dans la revendication 1 de la présente demande sur la distribution de la taille des nodules et sur leur morphologie qui inciterait l'homme du métier, confronté au problème technique exposé ci-dessus, à modifier ou à adapter le contenu du document D2 pour obtenir ainsi un objet couvert par les termes des revendications 1, 34 ou 35 et permettant donc d'obtenir les mêmes résultats que ceux exposés dans les exemples de la présente demande ou dans l'exemple supplémentaire fourni par le demandeur dans sa lettre en date du 5 juillet 2000.

L'objet des revendications 1, 34, 35 et les coffrets réalisés par injection d'une composition selon la revendication 35 qui sont spécifiés dans la revendication indépendante 41 impliquent donc également une activité inventive (Article 33(3) PCT).

3. Les revendications 2 à 33 dépendent de la revendication 1 et les revendications 36 à 40 et 42 dépendent de la revendication 34 et/ou de la revendication 35. Elles satisfont donc également, en tant que telles, aux conditions requises par le PCT en ce qui concerne la nouveauté et l'activité inventive.

**Concernant le point VI****Certains documents cités****Certains documents publiés (règle 70.10)**

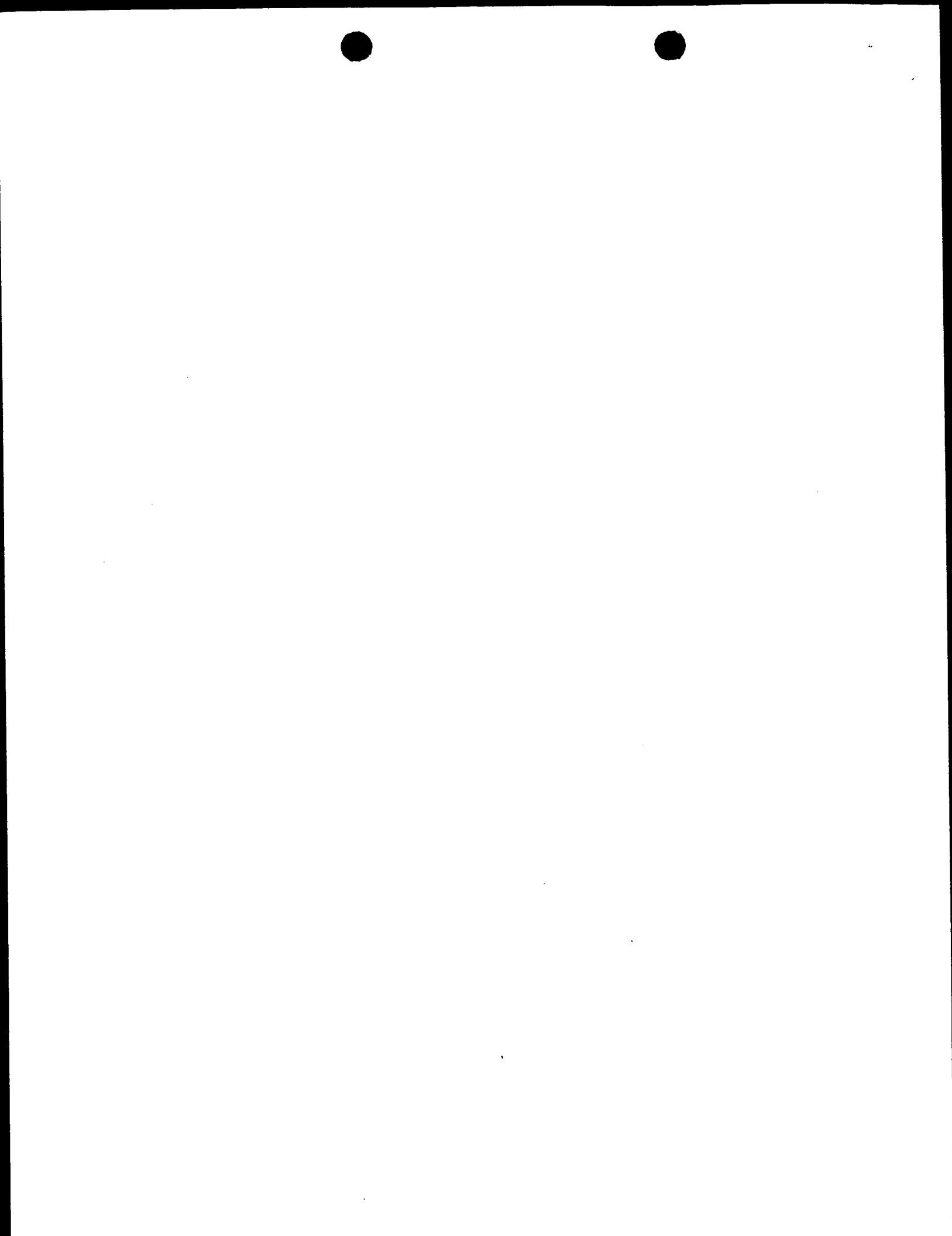
Demande n° Brevet n°	Date de publication (jour/mois/année)	Date de dépôt (jour/mois/année)	Date de priorité (valablement revendiquée) (jour/mois/année)
EP-A-0903354 (D1)	24.03.1999	07.09.1998	19.09.1997
			29.05.1998



**Concernant le point VII**

**Irrégularités dans la demande internationale**

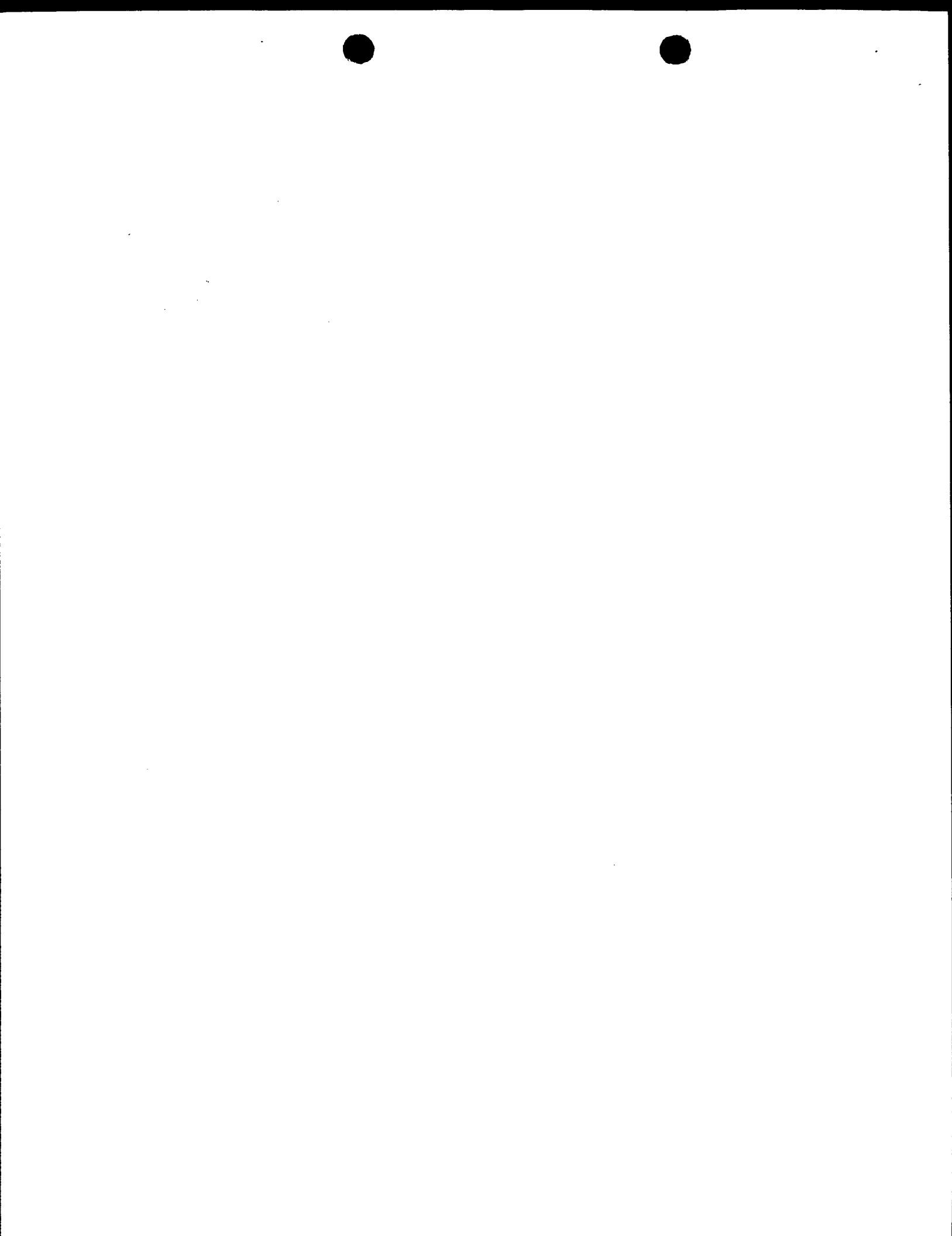
1. Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans les documents D3 et D6 et ne cite pas ces documents.
  
2. La description ne concorde pas avec les revendications, comme l'exige la règle 5.1 a) iii) PCT.



**REVENDICATIONS**

1. Procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc, comprenant une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un radical libre stable qui n'est pas introduit dans le milieu de polymérisation sous une forme liée au caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation au caractère greffant adapté pour que ladite composition :
  - soit telle que dans l'une de ses coupes au moins 90 % de la surface totale occupée par les nodules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , ou alors
  - soit telle qu'elle comprend des nodules de type multi-occlusion et soit telle que dans l'une de ses coupes
    - 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ,
    - 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ ,
    - 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ ,
25. ladite étape étant telle que :
  - si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le milieu de polymérisation,
  - si Fsfr représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-à-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,
  - 30. - si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de polymérisation dans le milieu de polymérisation avant inversion de phase,
  - si Famo représente la fonctionnalité de l'amorceur introduit avant inversion de phase, c'est-à-dire le nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque molécule d'amorceur est capable de générer, on a la relation :

**FEUILLE MODIFIEE**



26

$$0,05 < \frac{FSFR \times (SFR)}{FAMO \times (AMO)} < 1.$$

2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que

5

$$0,05 < \frac{FSFR \times (SFR)}{FAMO \times (AMO)} < 0,5.$$

10 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que, si (CA) représente le nombre de moles de caoutchouc,

$$0,1 < \frac{(SFR) \times FSFR}{(CA)} < 10.$$

15

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique va de  $1 \cdot 10^{-6}$  à  $1 \cdot 10^{-2}$ .

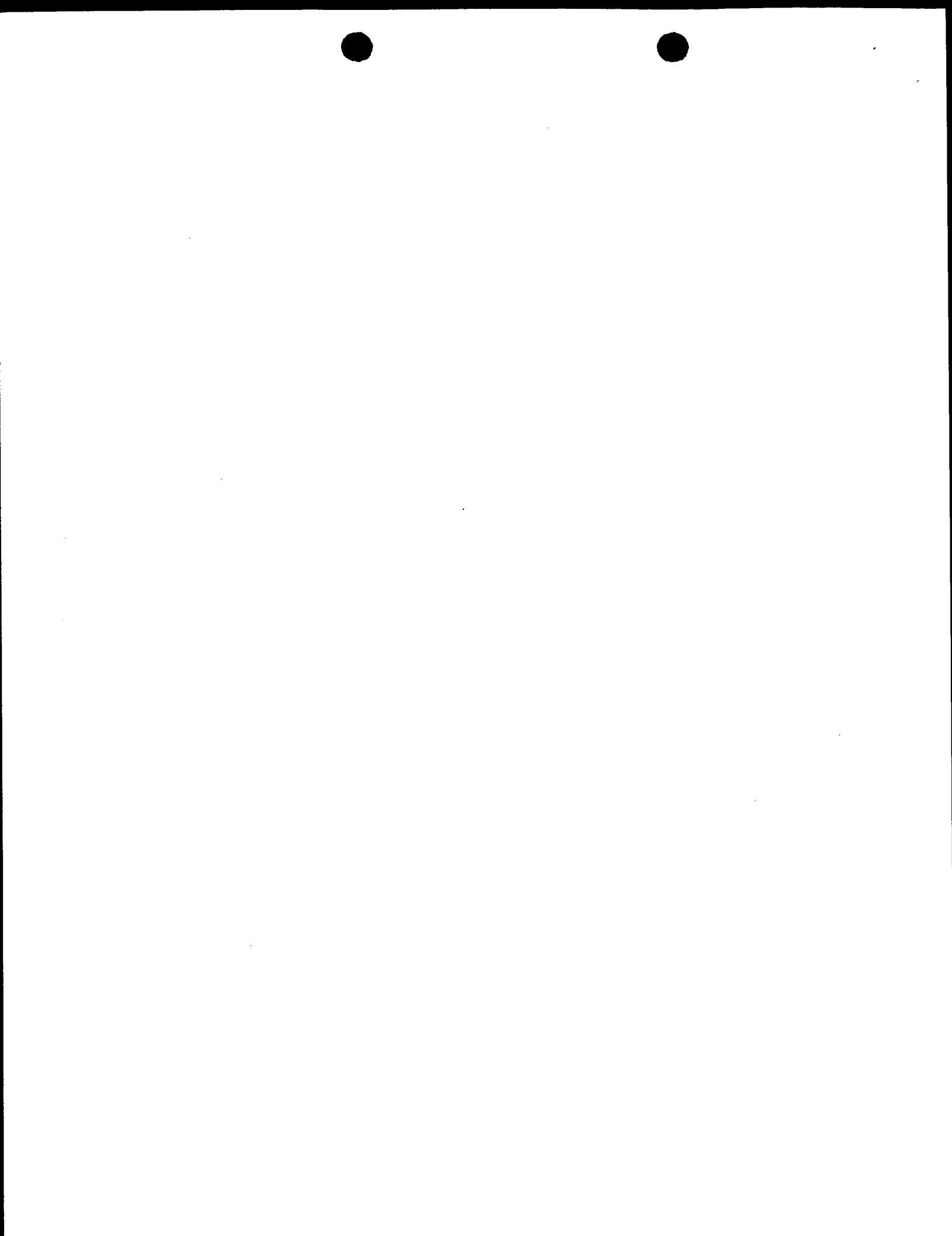
20

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à  $2 \cdot 10^{-4}$ .

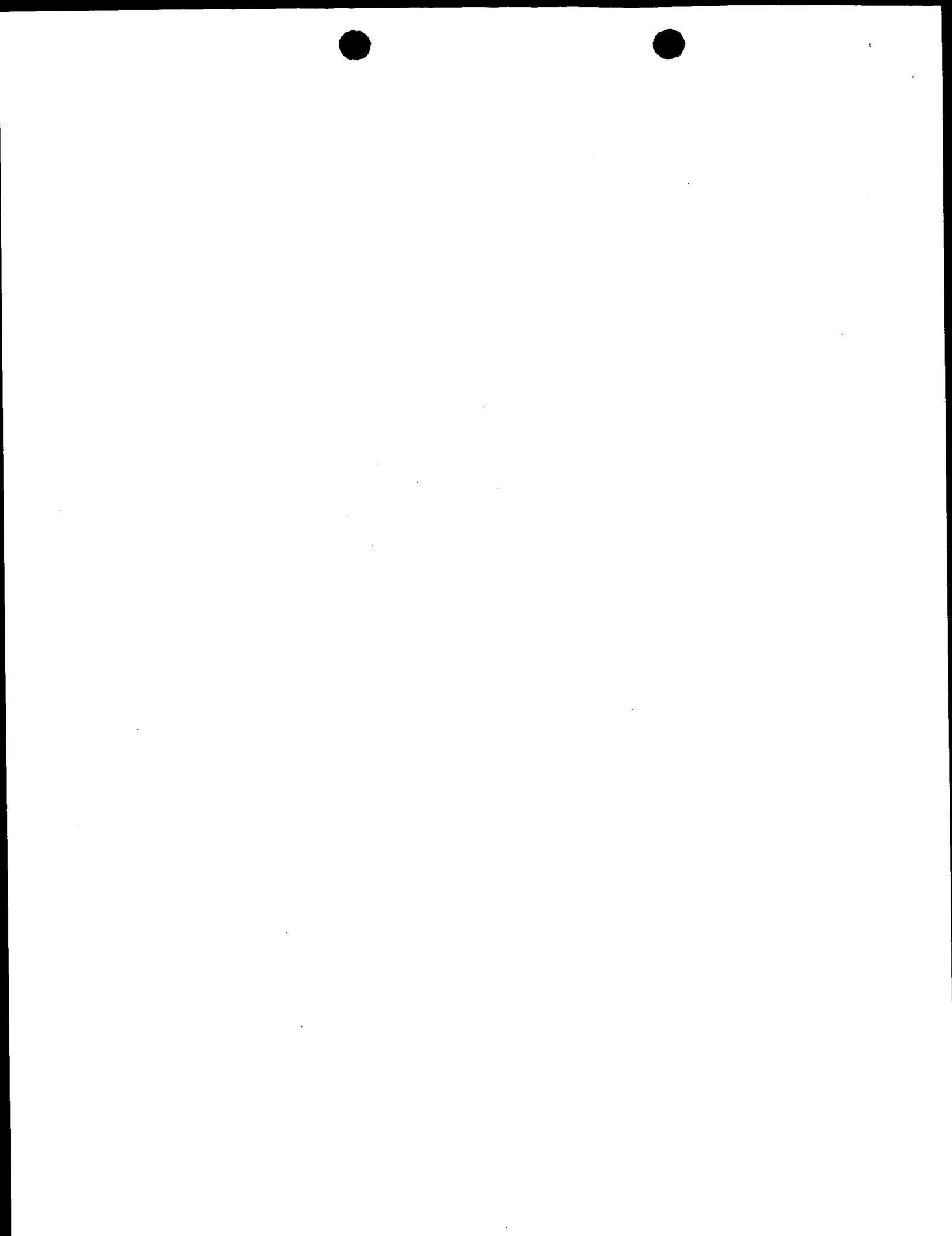
25 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à  $4 \cdot 10^{-4}$ .

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à  $6 \cdot 10^{-4}$ .

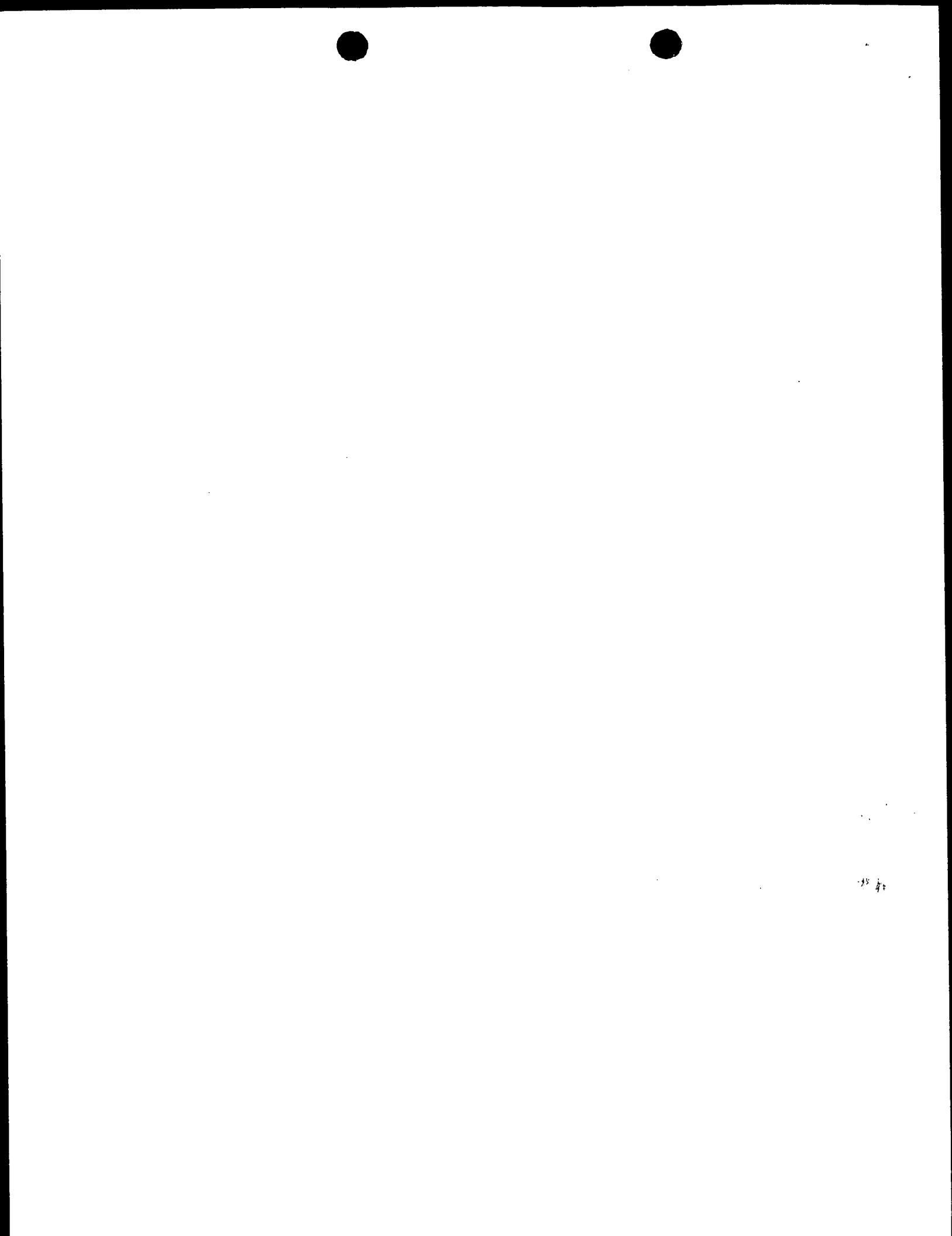
30 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le milieu de polymérisation lors de l'étape du procédé comprend, pour 100 parties en poids de monomère vinylaromatique, 2 à 35 parties en poids de caoutchouc et 0 à 50 parties en poids de solvant.



9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 250 000, et en ce que la matrice en polymère vinylaromatique présente une masse moléculaire moyenne ne poids allant de 90 000 à 250 000.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les nodules de caoutchouc présentent à la fois partiellement une morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement une morphologie oignon et/ou capsule.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes
  - 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 µm,
  - 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6 µm,
  - 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6 µm.
- 25 12. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que,
  - dans le domaine de taille 0,1 à 1 µm, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
  - dans le domaine de taille 1 à 1,6 µm, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
  - dans le domaine de taille supérieur à 1,6 µm, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.
- 30 13. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que,
  - dans le domaine de taille 0,1 à 1 µm, plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
  - dans le domaine de taille 1 à 1,6 µm, plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe.

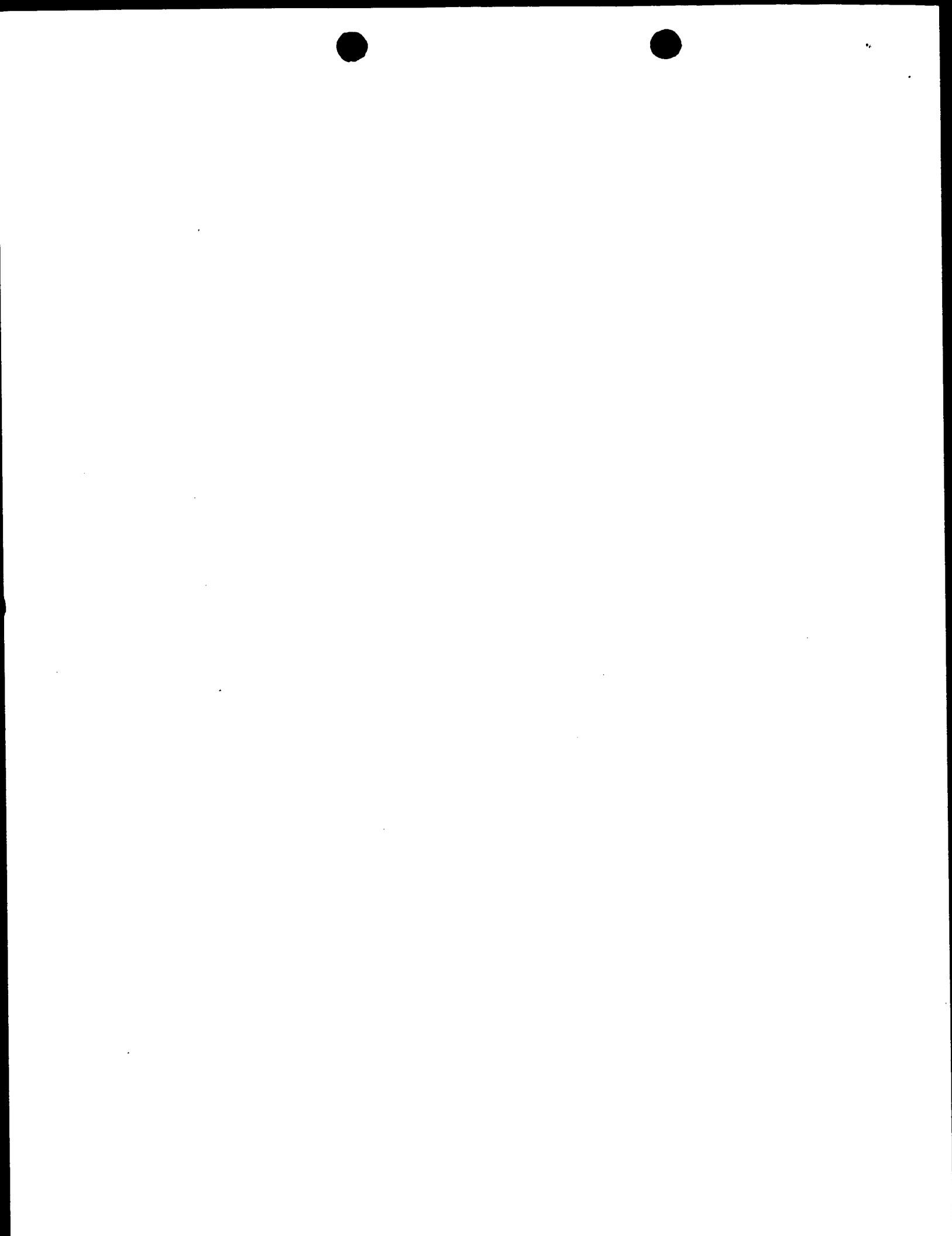


- dans le domaine de taille supérieur à  $1,6 \mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthique.
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à  $25^\circ\text{C}$  à 5 % en poids dans le styrène allant de 60 à 300 mPa.s.
16. Procédé selon l'une des revendications 10 à 15 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 175 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 70 000 à 250 000.
17. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 200 000 à 300 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 90 000 à 200 000.
18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à  $1 \mu\text{m}$ .
19. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à  $25^\circ\text{C}$  à 5 % en poids dans le styrène allant de 15 à 60 mPa.s.
20. Procédé selon la revendication 18 ou 19 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 200 000.
21. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids



allant de 150 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 70 000 à 150 000.

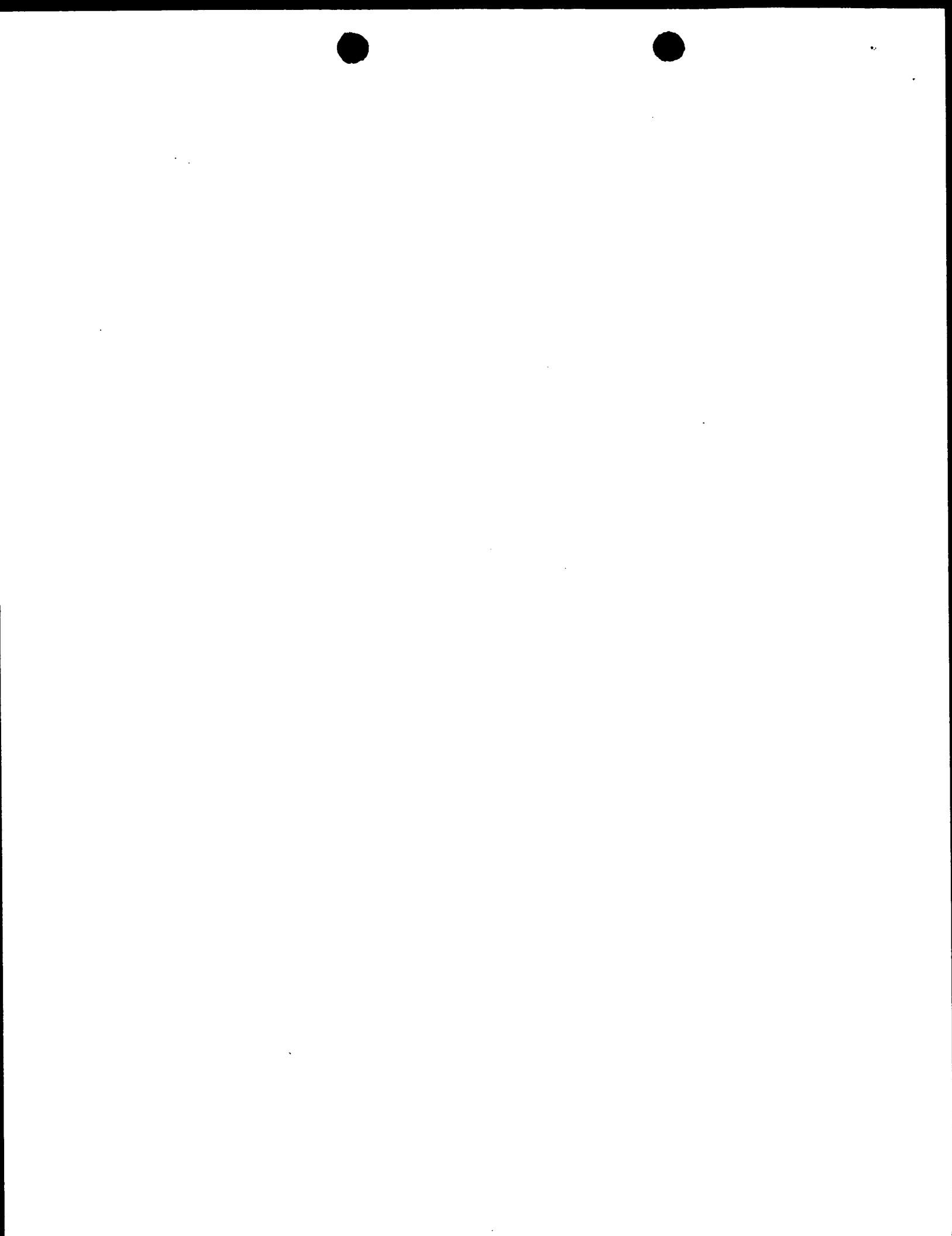
22. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc est un homopolybutadiène.
23. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'amorceur est l'un des suivants :
  - carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
  - carbonate d'éthyle-2 hexyle et de peroxy-tert-butyle,
  - peroxyde de dicumyle,
  - peroxyde de ditertiobutyle,
  - bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,
  - bis(tert-butylperoxy)-1,1triméthyl-3,3,5 cyclohexane,
  - tertlobutylperoxyacétate,
  - peroxyde de cumyle et de tertiolbutyle,
  - perbenzoate de tertiolbutyle,
  - éthyl-2 perhexanoate de tertiolbutyle,
  - bis(tert-butylperoxy)-2,2butane,
  - bis(tert-butyl)-4,4valérate de butyle,
  - bis(tert-butyl)-3,3butyrate d'éthyle,
  - 2,2-bis(4,4-ditert-butylperoxycyclohexyl)propane.
24. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'amorceur est choisi parmi les peroxydes de diacyle, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals.
25. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'amorceur génère au moins un radical tertlobutyloxy.
26. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'amorceur est l'un des suivants :
  - carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
  - bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,
  - bis(tert-butylperoxy)-1-1triméthyl-3,3,5 cyclohexane.



30

27. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 80 à 140°C.
- 5 28. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 90 à 130°C.
- 10 29. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement avant inversion de phase à une température T telle que  $T_{1/2} - 20^\circ\text{C} < T < T_{1/2} + 20^\circ\text{C}$  dans laquelle  $T_{1/2}$  représente la température pour laquelle 50 % de l'amorceur s'est décomposé en une heure.
- 15 30. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape est réalisée au moins partiellement à une température T telle que  $T_{1/2} - 10^\circ\text{C} < T < T_{1/2} + 10^\circ\text{C}$ .
- 20 31. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un amorceur de polymérisation est ajouté au milieu de polymérisation après inversion de phase.
- 25 32. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère vinylaromatique est le styrène.
33. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la polymérisation est menée en continu, de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur piston.
- 30 34. Composition susceptible d'être obtenue par le procédé de l'une des revendications précédentes.
35. Composition selon la revendication précédente ou comprenant un radical libre stable se trouvant sous forme libre ou sous forme liée par une liaison covalente à une chaîne de polymère, comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc caractérisé en ce que la composition comprend des

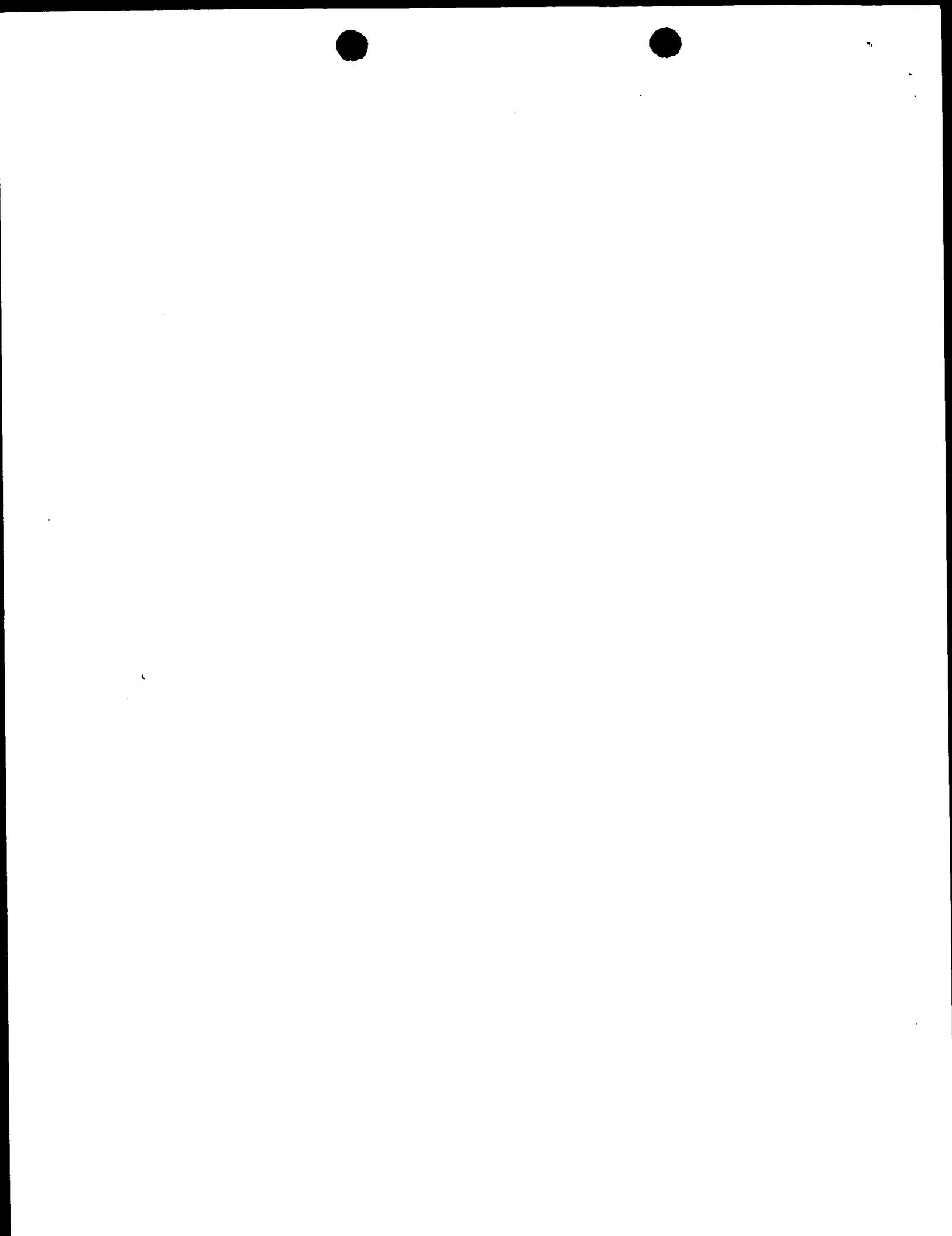
FEUILLE MODIFIEE



nodules de type multi-occlusion et est telle que dans l'une de ses coupes

- 5 - 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ,
- 10 - 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ ,
- 15 - 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ .

36. Composition selon la revendication précédente caractérisé en ce que,
- 15 - dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
- dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
- 20 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.
37. Composition selon la revendication 35 caractérisé en ce que,
- 25 - dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
- dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
- 30 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.
38. Composition selon l'une des revendications 34 à 37 caractérisé en ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
39. Composition selon l'une des revendications 34 à 38 caractérisée en ce que l'indice de fluidité à 210°C sous 5 kg est supérieur à 15 g/10 min (ISO 1133 H), la température vicat 1 kg est supérieure à 94°C (ISO 306 A50) et la résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé est supérieure à 8 kJ/m<sup>2</sup> (ISO 180/1A).



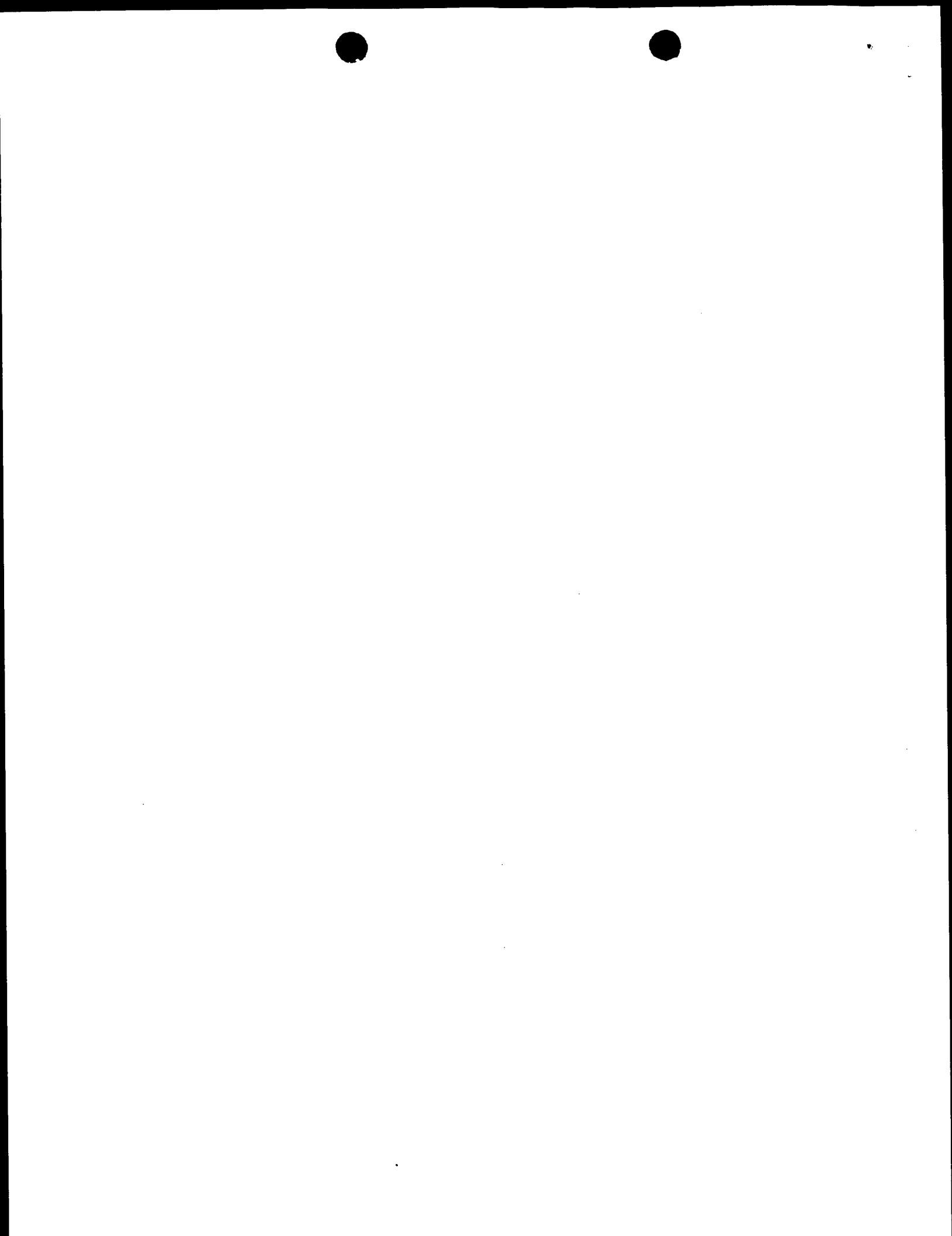
40. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que la température vicat 1 kg est supérieure à 94,5°C et la résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé est supérieure à 9 kJ/m<sup>2</sup>.

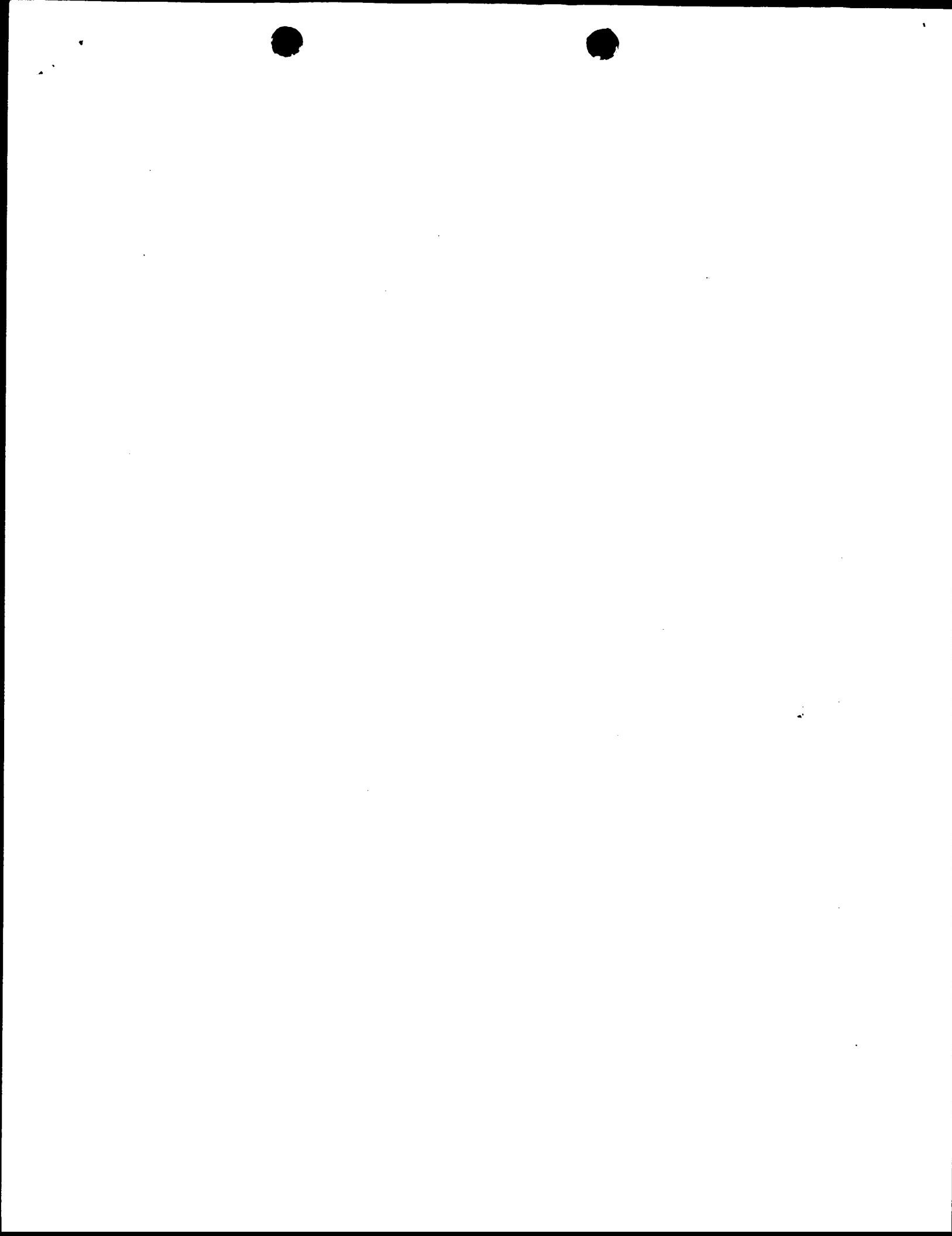
5

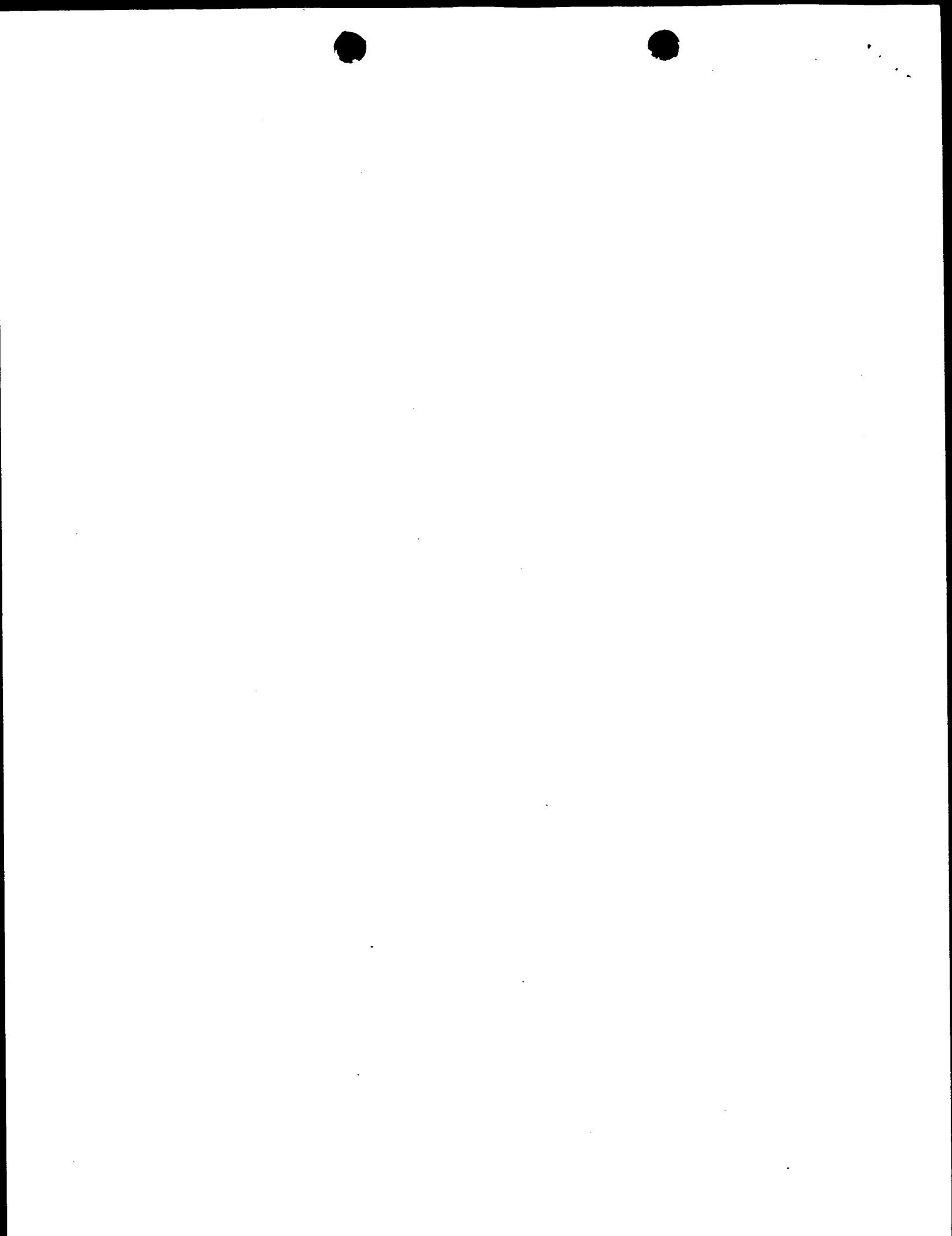
41. Coffret de téléviseur ou de magnétoscope ou d'ordinateur ou d'imprimante ou de télécopieur réalisé par injection d'une composition de l'une des revendications 35 à 40.

10

42. Composition selon la revendication 34 caractérisée en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 µm.







PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF A COMPOSITION  
COMPRISING A VINYLAROMATIC POLYMER AND A RUBBER  
BY POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF A STABLE  
FREE RADICAL

5

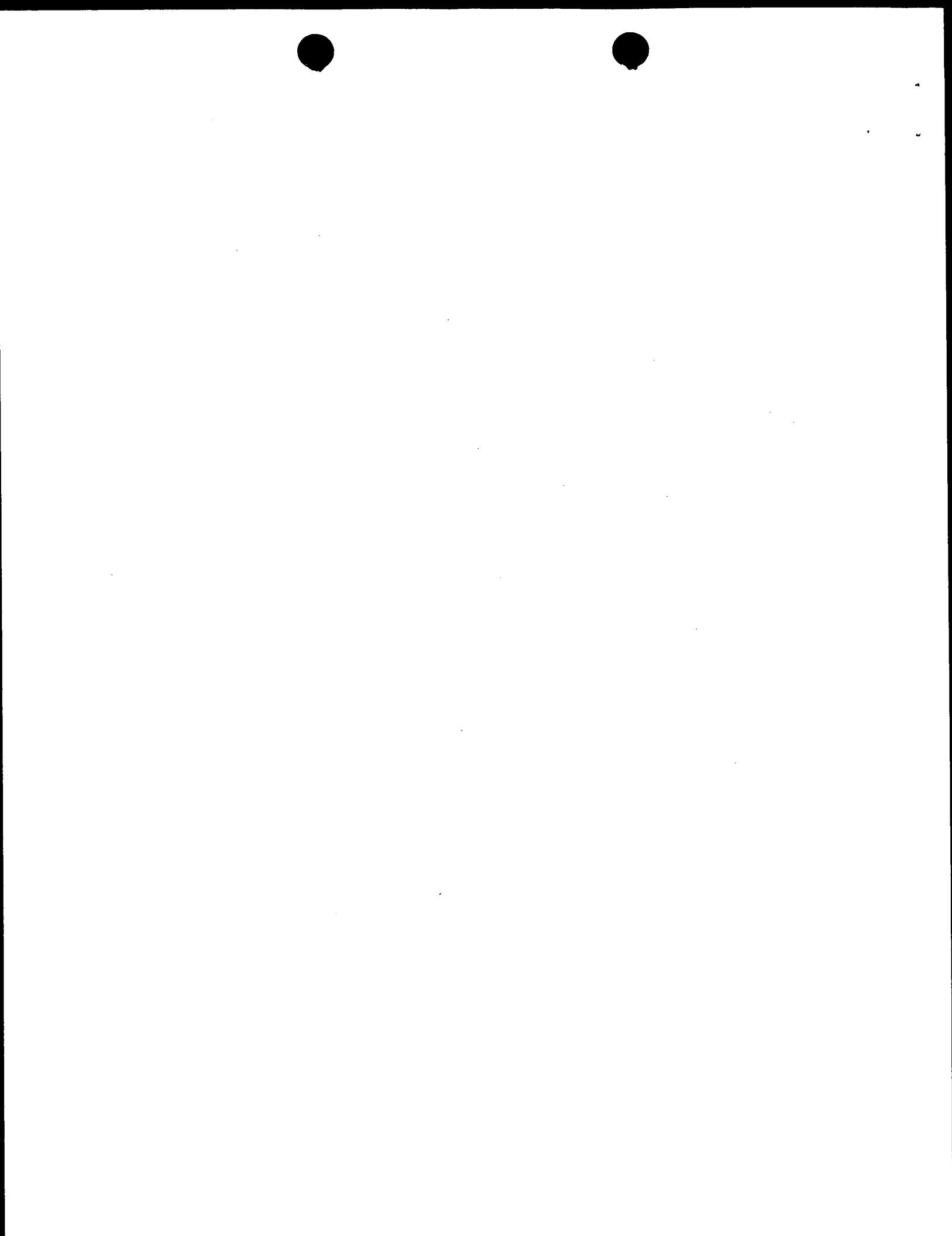
\* \* \* \* \*

The present invention relates to a process  
for the manufacture of a composition comprising a  
10 vinylaromatic polymer and a rubber.

Compositions comprising a vinylaromatic  
polymer and a rubber must exhibit a set of properties  
such as good impact resistance, a gloss suited to the  
desired application and a melt index suited to the  
15 conversion technique envisaged.

It is useful to be able to have available  
means which make it possible to influence these various  
properties so as to control them better and to make  
them more suitable for the targeted application.

20 It is known that compositions comprising a  
rubber in the form of nodules are generally more  
resistant to impacts when the distribution of the sizes  
of the rubber nodules is broad, indeed bimodal. Various  
processes have been proposed for producing this type of  
25 material. Patent EP 48389 teaches that a high-impact  
polystyrene with the bimodal distribution of nodules  
can be obtained by independent manufacture of two



compositions each containing a specific population of nodules and then by mixing these two compositions.

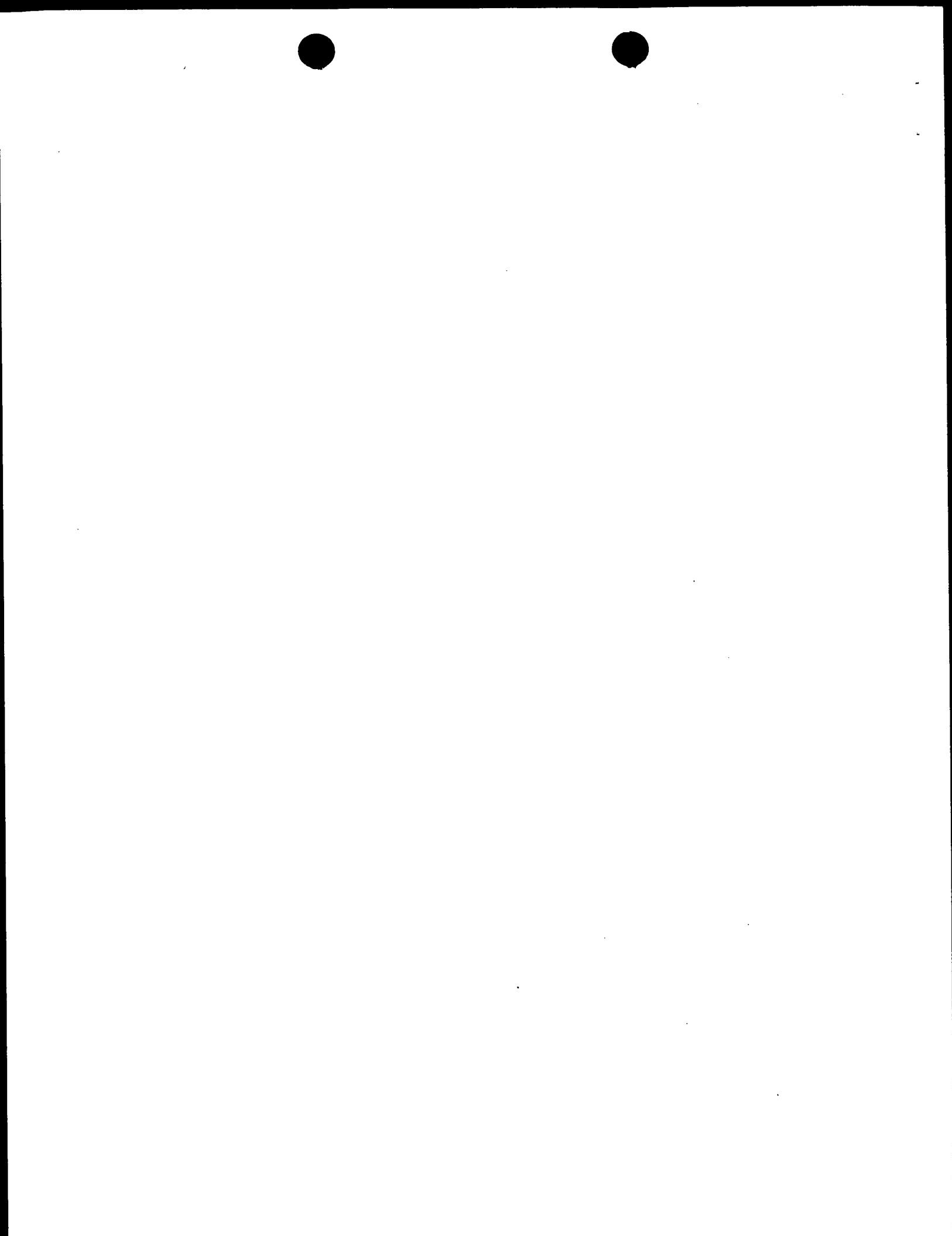
Patent Application EP 418042 teaches that such a composition can be obtained using a single

- 5 polymerization reactor, by virtue of the use of a polybutadiene exhibiting a bimodal molecular mass distribution.

Patent Application WO 94/11412 teaches that polystyrene with a polydispersity of less than 2 and  
10 with a weight-average molecular mass of less than 80,000 can be obtained when the polymerization of styrene is carried out in the presence of a stable free radical and of a polymerization initiator and in the absence of rubber, the molar ratio of the stable free  
15 radical to the polymerization initiator being between 0.4 and 2.5, which corresponds to a concentration of stable free radical initiator which is markedly greater than 0.1 % by weight in the polymerization mixture and more generally in the region of 1 % by weight in the  
20 polymerization mixture.

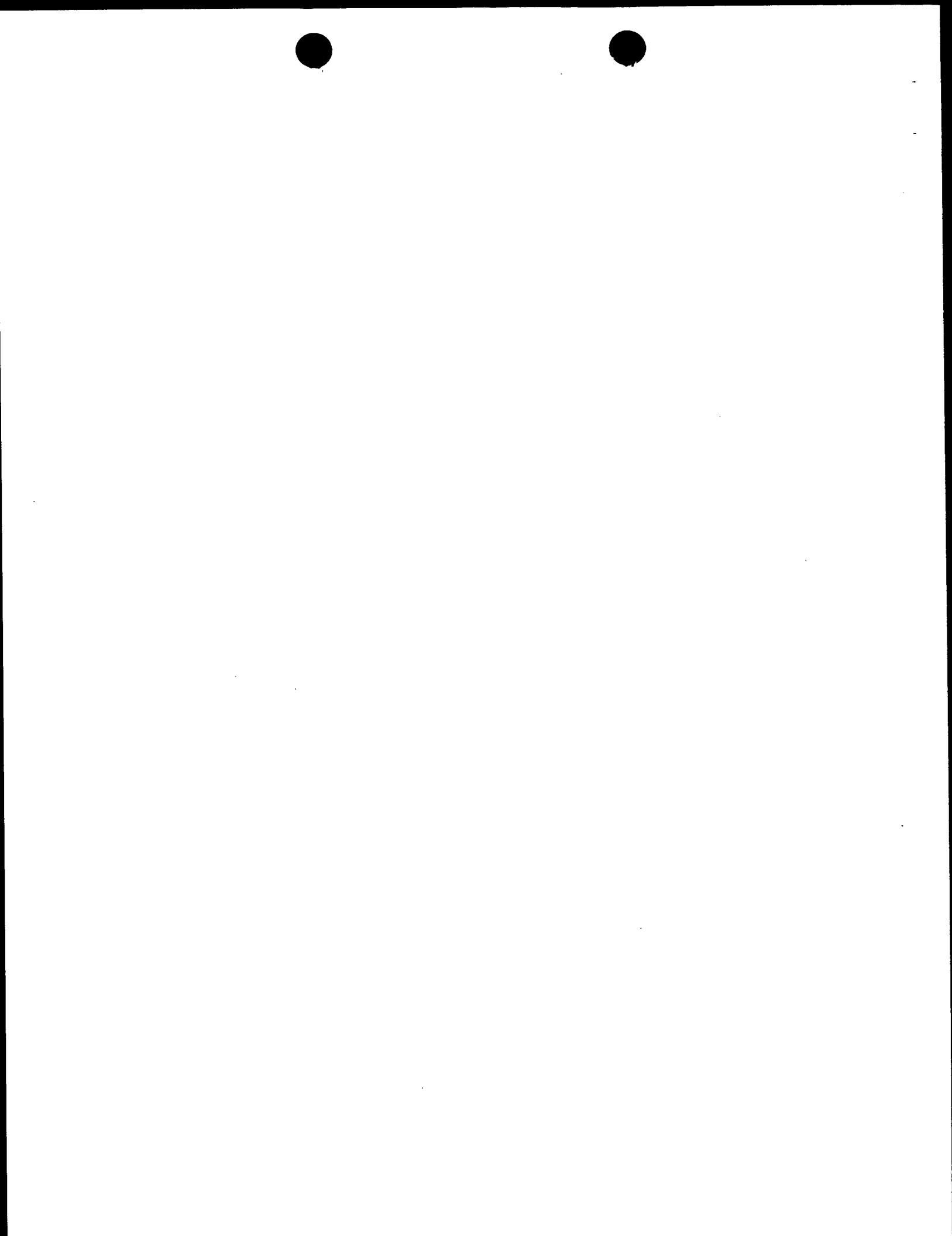
The present invention relates to a process for the manufacture of a composition comprising a vinylaromatic polymer and a rubber, characterized in that the polymerization stage is carried out in the  
25 presence of a stable free radical.

The presence of a stable free radical in the polymerization mixture, even in a very small amount, of



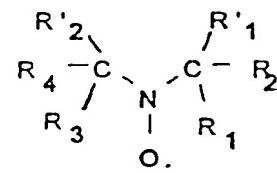
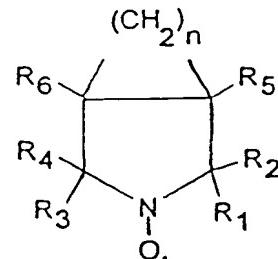
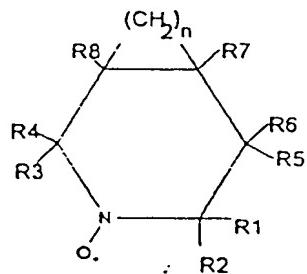
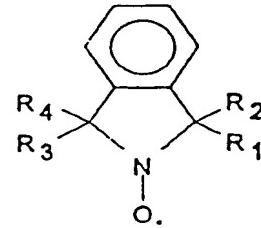
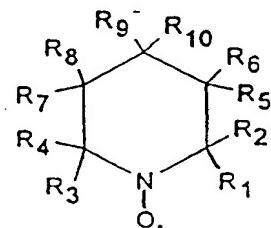
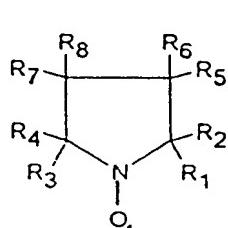
less than 0.1 % by weight, makes it possible to markedly influence the size of the rubber nodules in the final composition by generally increasing the mean size of the latter and by widening the distribution of 5 the size of these nodules. Compositions exhibiting markedly bimodal nodule size distributions can even be obtained.

A stable free radical must not be confused with the free radicals whose lifetime is fleeting (a 10 few milliseconds), such as the free radicals resulting from the usual polymerization initiators, such as peroxides, hydroperoxides and initiators of azo type. The free radicals which are polymerization initiators have a tendency to accelerate polymerization. In 15 contrast, the stable free radicals generally have a tendency to slow down polymerization. It may generally be said that a free radical is stable within the meaning of the present invention if it is not a polymerization initiator and if, under the conditions 20 of use of the present invention, the mean lifetime of the radical is at least five minutes. During this mean lifetime, the molecules of the stable free radical continuously alternate between the radical state and the state of a group bonded via a covalent bond to a 25 polymer chain. Of course, it is preferable for the stable free radical to exhibit good stability throughout the duration of its use within the context

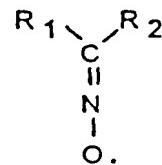


of the present invention. Generally, a stable free radical can be isolated in the radical state at room temperature.

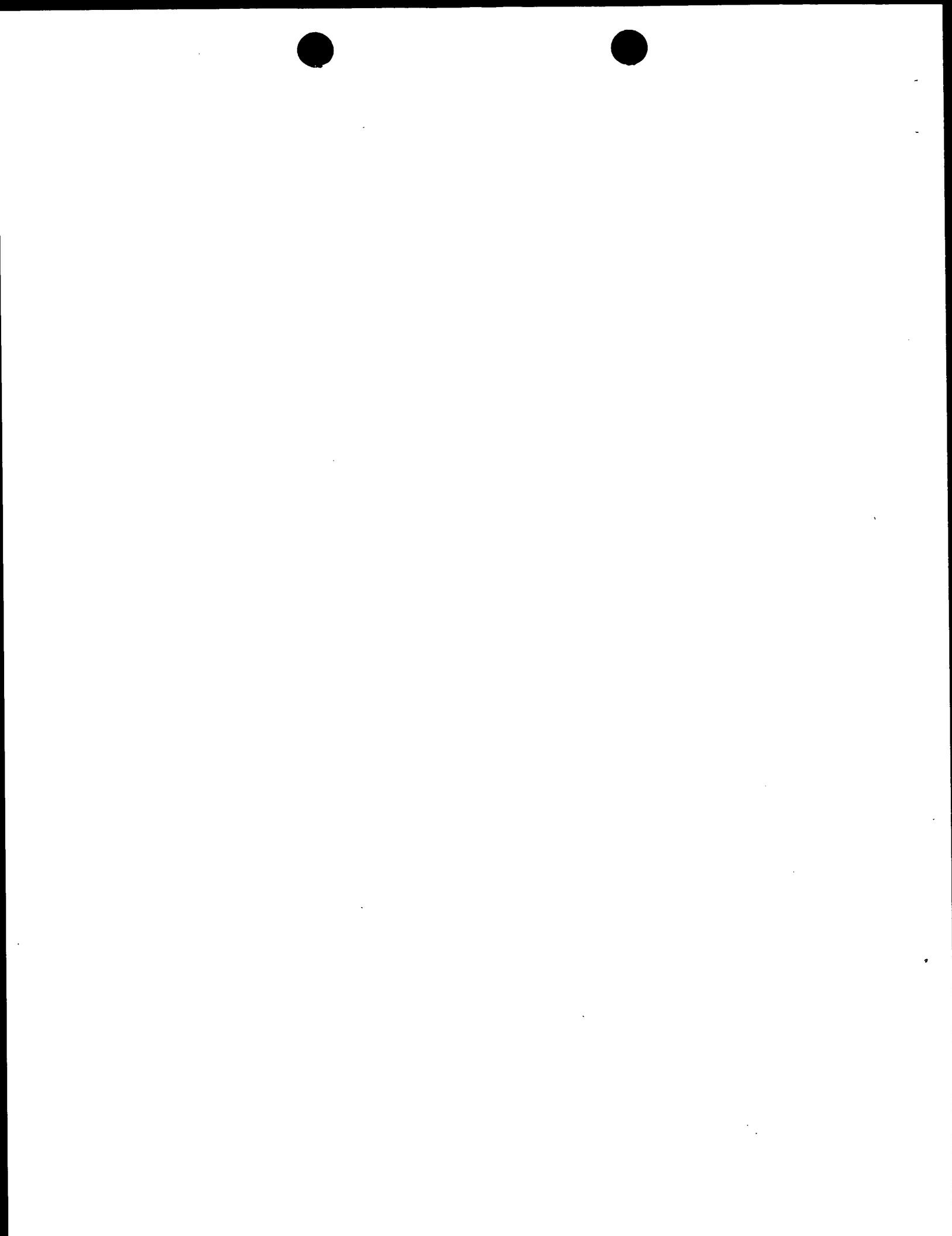
The family of the stable free radicals  
5 includes compounds which act as radical polymerization inhibitors, the stable nitroxide radicals, that is to say comprising the =N-O' group, such as the radicals represented by the following formulae:



10



in which R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R'<sub>1</sub> and R'<sub>2</sub>, which  
15 can be identical or different, represent a halogen atom, such as chlorine, bromine or iodine, a saturated or unsaturated, linear, branched or cyclic hydrocarbon

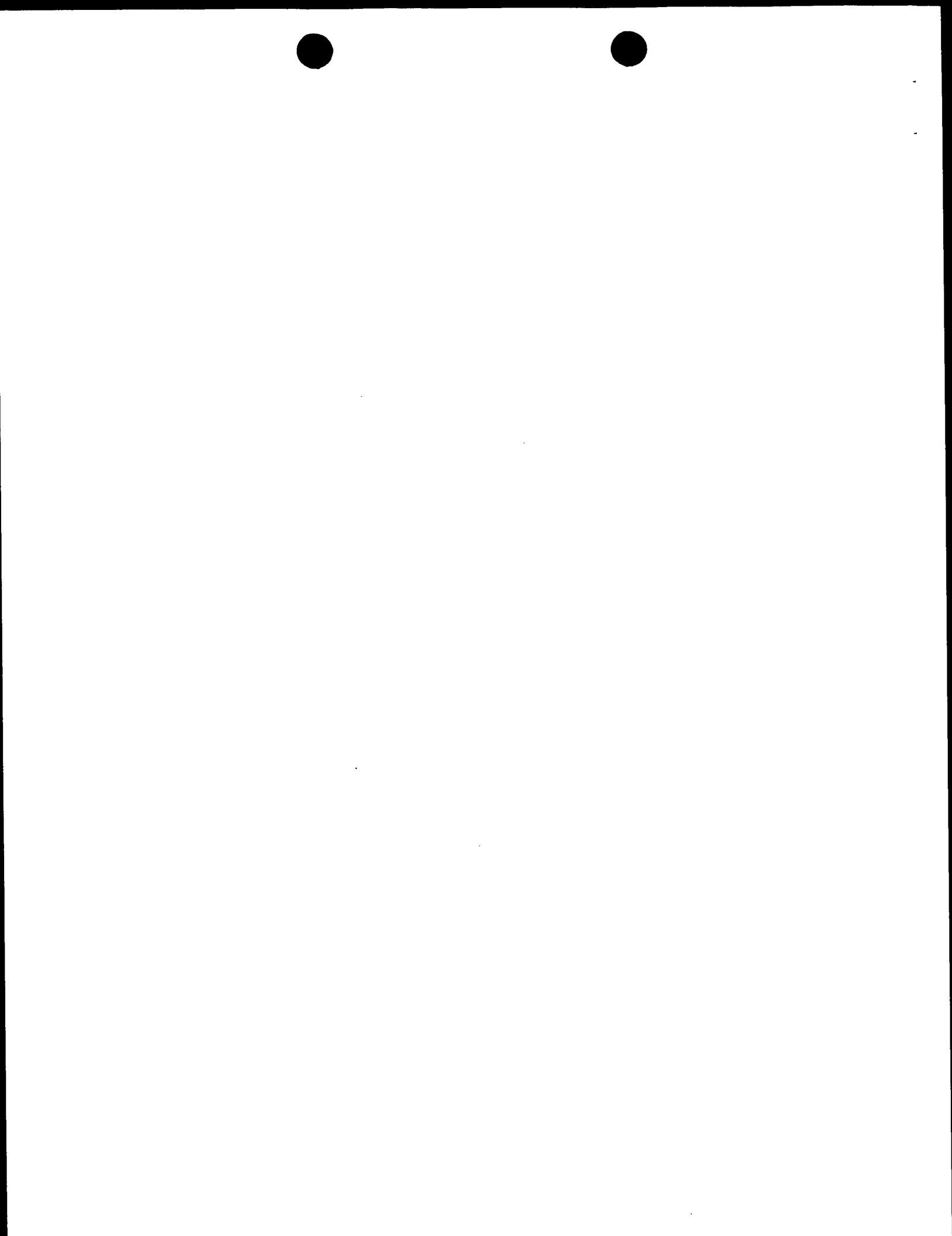


group, such as an alkyl or phenyl radical, or an ester group -COOR or an alkoxy group -OR, or a phosphonate group -PO(OR)<sub>2</sub>, or a polymer chain which can be, for example, a poly(methyl methacrylate) chain, a

- 5 polybutadiene chain, a polyolefin chain, such as a polyethylene or polypropylene chain, but which is preferably a polystyrene chain, and in which R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> and R<sub>10</sub>, which can be identical or different, can be chosen from the same family of groups as that which  
10 has just been envisaged for R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R'<sub>1</sub> and R'<sub>2</sub>, and can furthermore represent a hydrogen atom, a hydroxyl group -OH or an acid group such as -COOH or -PO(OH)<sub>2</sub> or -SO<sub>3</sub>H.

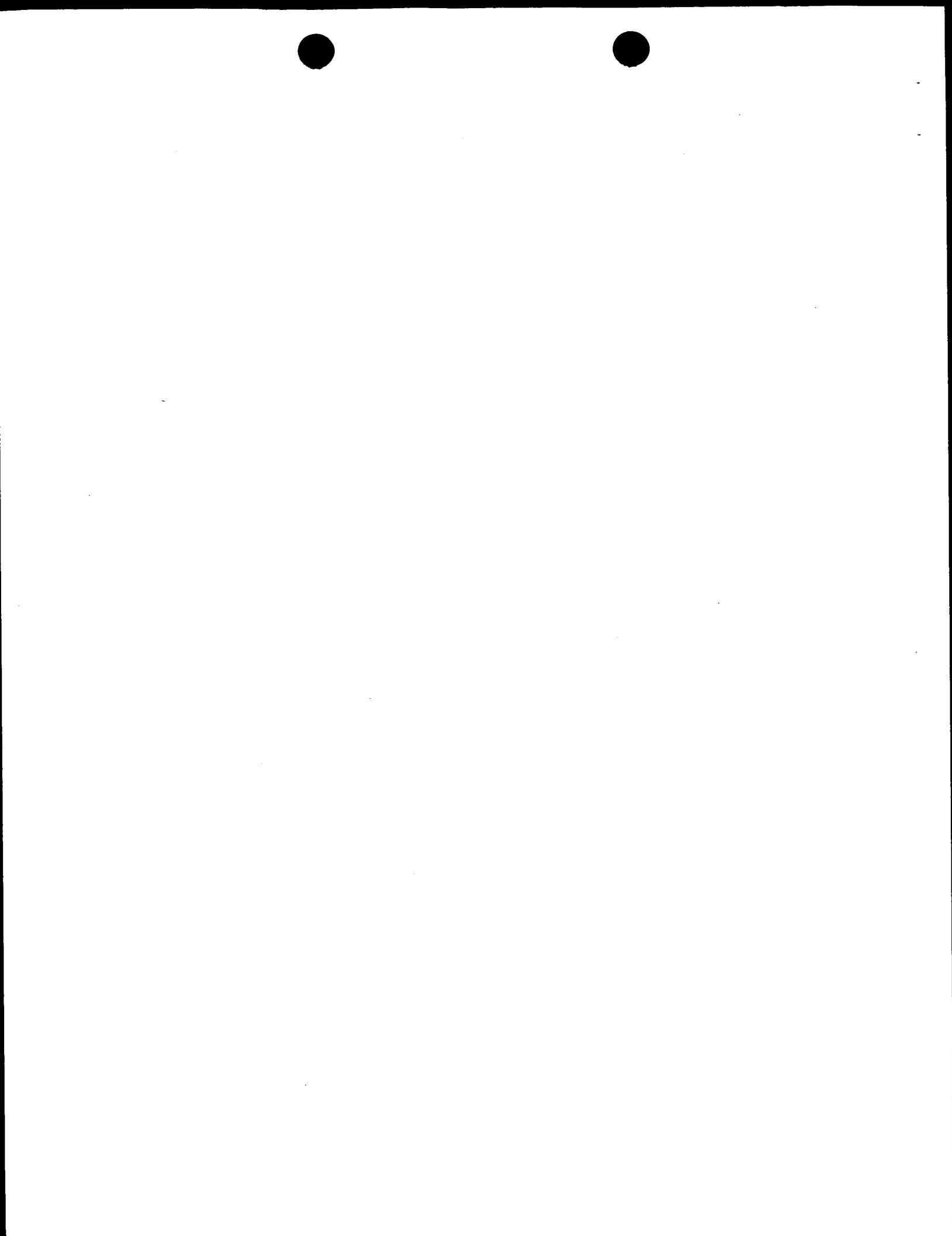
In particular, the stable free radical can be  
15 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy, marketed under the tradename Proxyl, or 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, generally marketed under the name Tempo.

Of course, it would not be departing from the  
20 context of the present invention to introduce, in place of the stable free radical, an initiator or generator of a stable free radical under the conditions of polymerization, that is to say, for example, a product which would not be a stable free radical at room  
25 temperature but which would be a source of a stable free radical as soon as the mixture intended to be polymerized would begin to be heated. Such compounds,



containing =N-O-X groups, have been described in Patent US 4,581,429. Such compounds generate, by heating at the usual polymerization temperatures, stable free radicals containing an =N-O' group.

5       The stable free radical is preferably present in the polymerization mixture in the proportion of 1 to 1000 ppm and more preferably in the proportion of 10 to 250 ppm, with respect to the total amount of vinylaromatic monomer. In the range 1 to 1000 ppm, when  
10      the concentration of stable free radical is increased, the distribution of the sizes of the nodules tends to widen and to change from monomodal to bimodal, and the fraction, by volume, of rubbery phase in the final composition tends to increase. A distribution is said  
15      to be bimodal when its curve representing the amount of nodule as a function of their diameter exhibits two maxima. In the range 1 to 1000 ppm, when the concentration of stable free radical is increased, the impact strength of the material generally passes  
20      through a maximum and the melt index of the final composition tends to increase. This behaviour is noteworthy because, according to the prior art, these two properties, impact strength and fluidity, generally develop in opposite directions. This characteristic  
25      makes the composition obtained by the process according to the invention an ideal composition for injection moulding processes intended for the production of



components which have to possess good impact strength.

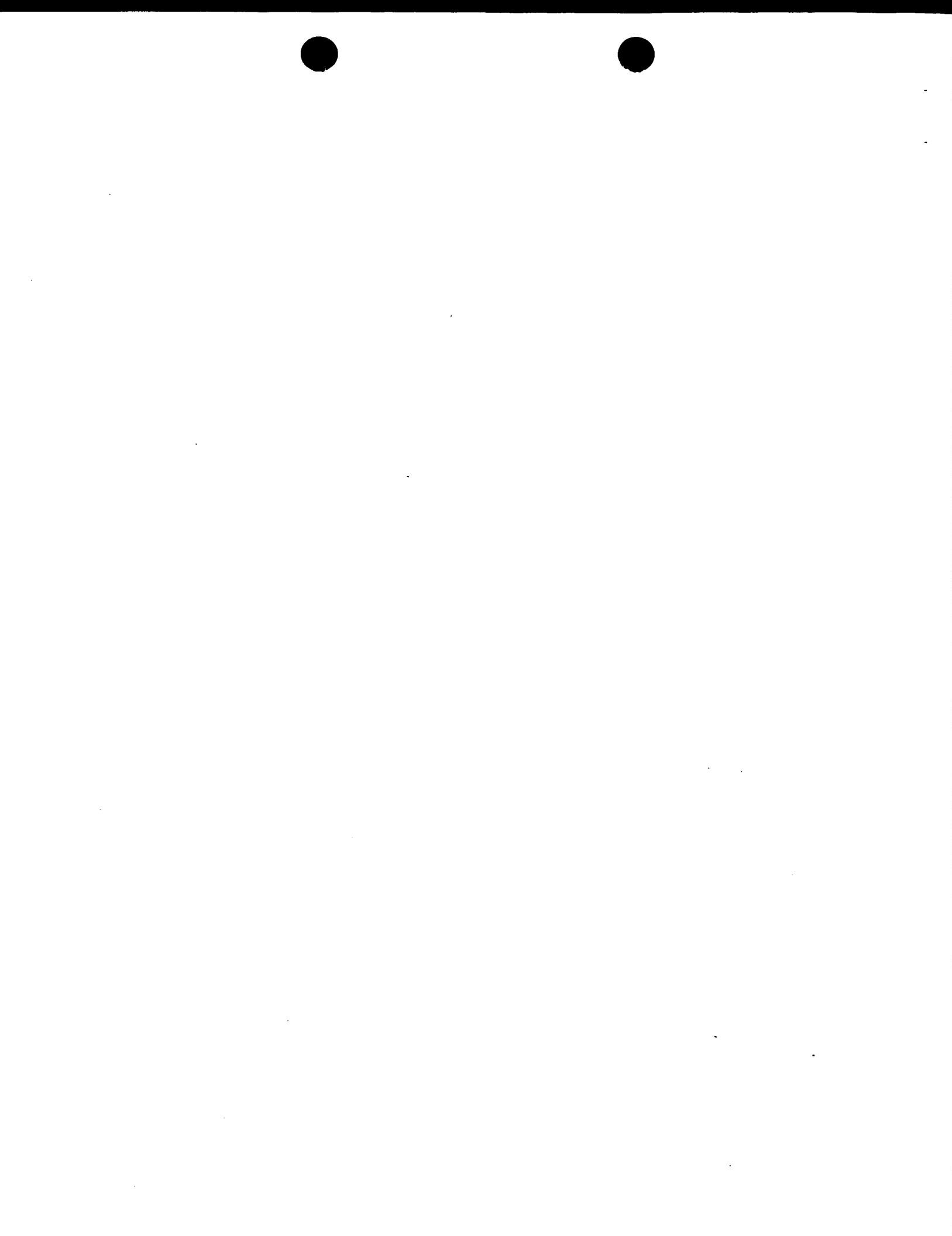
The amount of stable free radical for which

- the distribution changes from monomodal to bimodal,
- or for which the impact strength of the material is maximum
- or for which the best set of properties, impact strength and fluidity, taking into account the application envisaged,

is obtained, can depend on the nature and on the amount of the ingredients present in the polymerization and on the polymerization conditions. By virtue of the present invention, for given polymerization conditions, the person skilled in the art can find, by routine tests, the concentration of stable free radical at which the distribution becomes bimodal and the concentration of stable free radical at which the impact strength of the material and its fluidity are optimum.

Except for the presence of the stable free radical, the other ingredients used, and the conditions of synthesis, are those commonly used for the manufacture of compositions comprising a vinylaromatic polymer and a rubber.

The process according to the invention, which can operate continuously or in batch mode, involves a polymerization stage in which the mixture comprises at



least one vinylaromatic monomer, at least one rubber, at least one stable free radical and, if appropriate, at least one solvent.

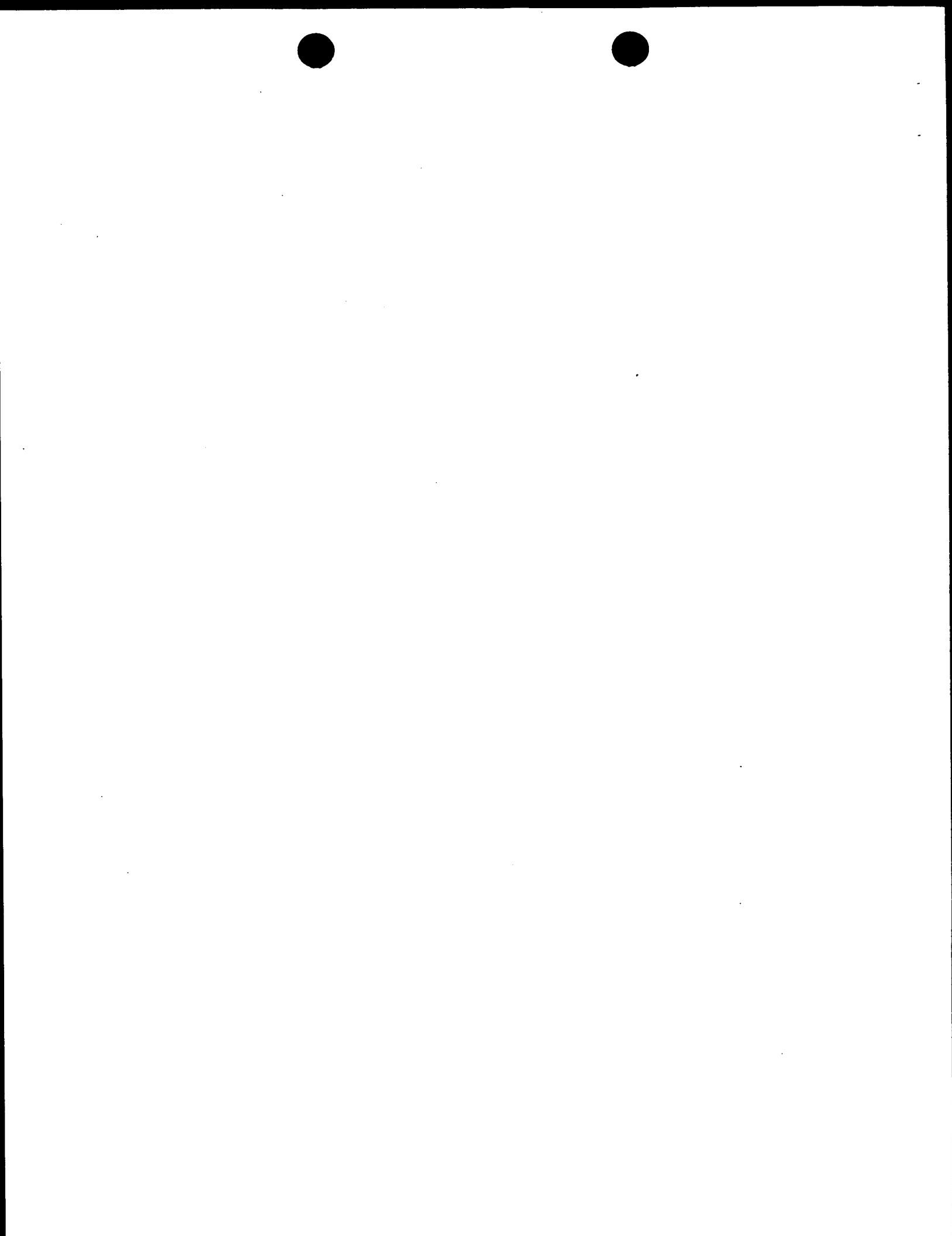
By way of example, the mixture intended to be  
5 polymerized can comprise:

- per 100 parts by weight of vinylaromatic monomer,
- 2 to 35 parts by weight of rubber, and
- 0 to 15 parts by weight of solvent.

Vinylaromatic monomer is understood to mean styrene, styrene substituted on the vinyl group by an alkyl group, such as alpha-methylstyrene or alpha-ethylstyrene, styrene substituted on the ring by an alkyl group, such as ortho-vinyltoluene, para-vinyltoluene, ortho-ethylstyrene or 2,4-dimethylstyrene, styrene substituted on the ring by a halogen, such as for example 2,4-dichlorostyrene, styrene substituted both by halogen and an alkyl group, such as 2-chloro-4-methylstyrene, and vinylanthracene.  
15  
20 Styrene is a preferred vinylaromatic monomer.

The polymerization mixture can furthermore contain at least one monomer which is copolymerizable with the vinylaromatic monomer(s), such as, for example, at least one acrylic or methacrylic monomer.

Rubber is understood to mean those commonly used to improve the impact properties of vinylaromatic polymers. These are usually conjugated polydienes such  
25



as polybutadiene, polyisoprene or styrene-butadiene copolymers of elastomer type also known as "SBR" ("styrene-butadiene rubber") rubber.

The polymerization mixture can also contain  
5 at least one organic solvent. The latter is chosen so that it does not boil under the polymerization conditions and so that it is miscible with the vinylaromatic monomer and the vinylaromatic polymer which derives therefrom. Use may be made of alicyclic hydrocarbons such as cyclohexane or, preferably,  
10 aromatic hydrocarbons such as toluene, benzene, ethylbenzene or xylene.

At least one polymerization adjuvant or initiator usual in this type of preparation can be  
15 added to the polymerization mixture, before or during polymerization. These adjuvants can be plasticizers, such as mineral oils, butyl stearate or dioctyl phthalate, or stabilizers, such as antioxidants which can be phenol substituted by an alkyl group, such as  
20 di-tert-butyl-para-cresol, or phosphites, such as trinonylphenyl phosphite.

If a plasticizer is introduced, the latter can be introduced in an amount such that it is present in the proportion of 0 to 6 % by weight in the  
25 composition finally synthesized.



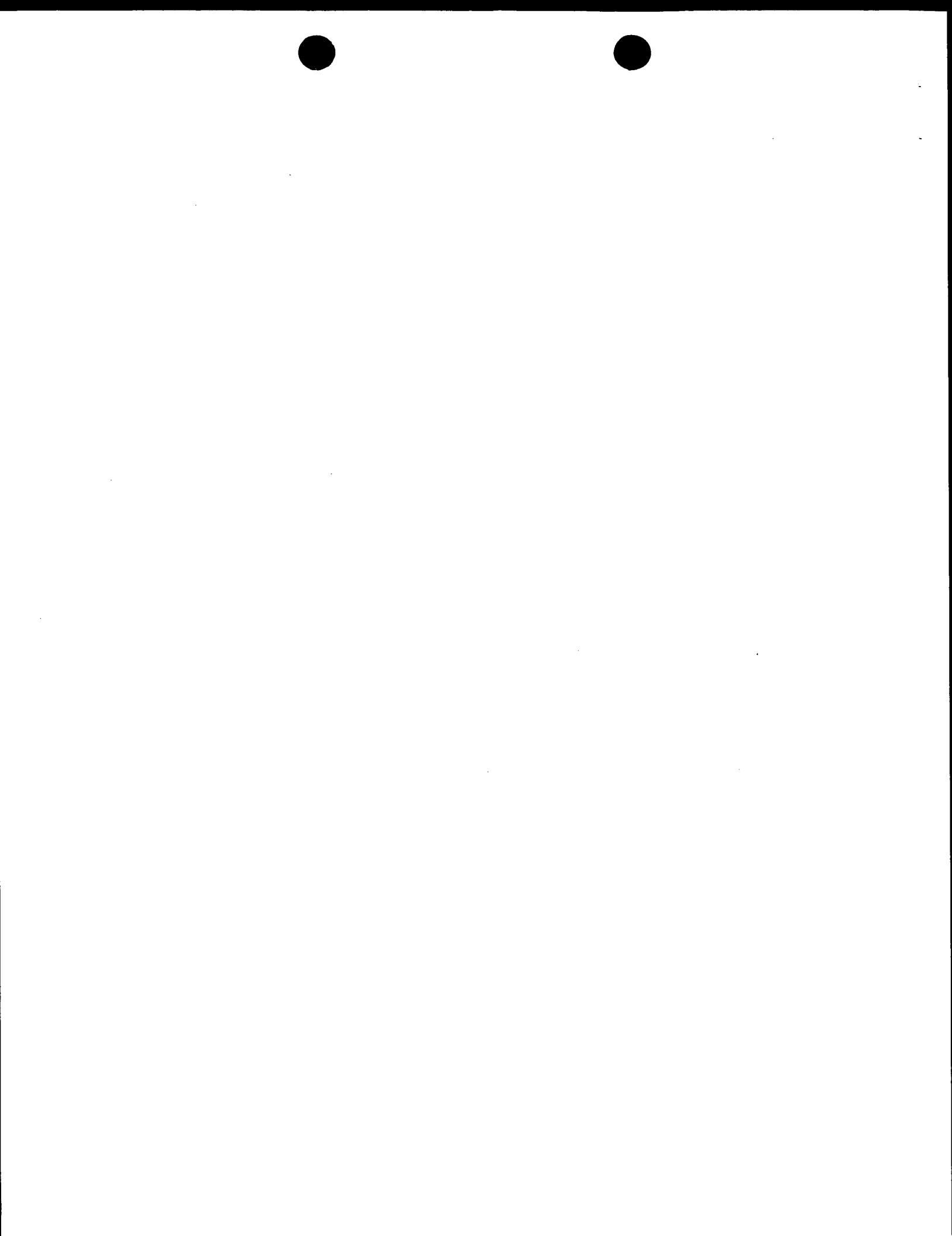
If a stabilizer is introduced, the latter can be present in the polymerization mixture in the proportion of 0 to 3000 ppm.

The polymerization reaction can be thermally 5 initiated, without either a polymerization initiator or a catalyst, or can be initiated by a polymerization initiator. If the polymerization is thermally initiated, it can be carried out between 100 and 200°C and preferably between 110 and 160°C.

10 If the polymerization is initiated by a polymerization initiator, it can be carried out between 50 and 200°C and preferably between 90 and 160°C. The polymerization initiator can be chosen from organic peroxides and hydroperoxides, such as dibenzoyl 15 peroxide, tert-butyl peroxybenzoate or 1,1-bis(tert-butylperoxy)cyclohexane, or azo compounds, such as azobisisobutyronitrile.

The polymerization initiator can be present in the proportion of 50 to 2000 ppm on the basis of the 20 vinylaromatic monomer or monomers introduced.

During polymerization, the well-known phenomenon of phase inversion takes place, resulting in the formation of rubber nodules dispersed in a matrix of vinylaromatic polymer or copolymer. During this 25 polymerization, stirring must be sufficient for the dispersion of the rubber nodules to be uniform.



After polymerization, it is advisable to remove the volatile species, such as unreacted monomers and optional organic solvent. This can be carried out by conventional techniques such as by the use of a 5 devolatilizer operating while hot and under vacuum.

The final rubber and vinylaromatic polymer or copolymer content of the composition according to the invention depends on the degree of progression of the polymerization carried out before removal of the 10 volatile species. In fact, if the degree of progression of the polymerization is low, removal of the volatile species will result in the removal of a large amount of vinylaromatic monomer and the final rubber content of the composition will be higher. In order not to produce 15 excessively high crosslinking of the rubber, it is preferable not to continue the polymerization to 100 % of the vinylaromatic monomers.

The progression of the polymerization can be monitored by virtue of withdrawals made during the 20 polymerization stage and by determination of the level of solid in the samples withdrawn. Level of solid is understood to mean the percentage by weight of solid obtained after evaporation under a vacuum of 25 millibars for approximately 20 minutes at 200°C of the 25 samples withdrawn with respect to the initial weight of the sample withdrawn. The polymerization can be



continued, for example until a level of solid of between 60 and 80 % by weight is obtained.

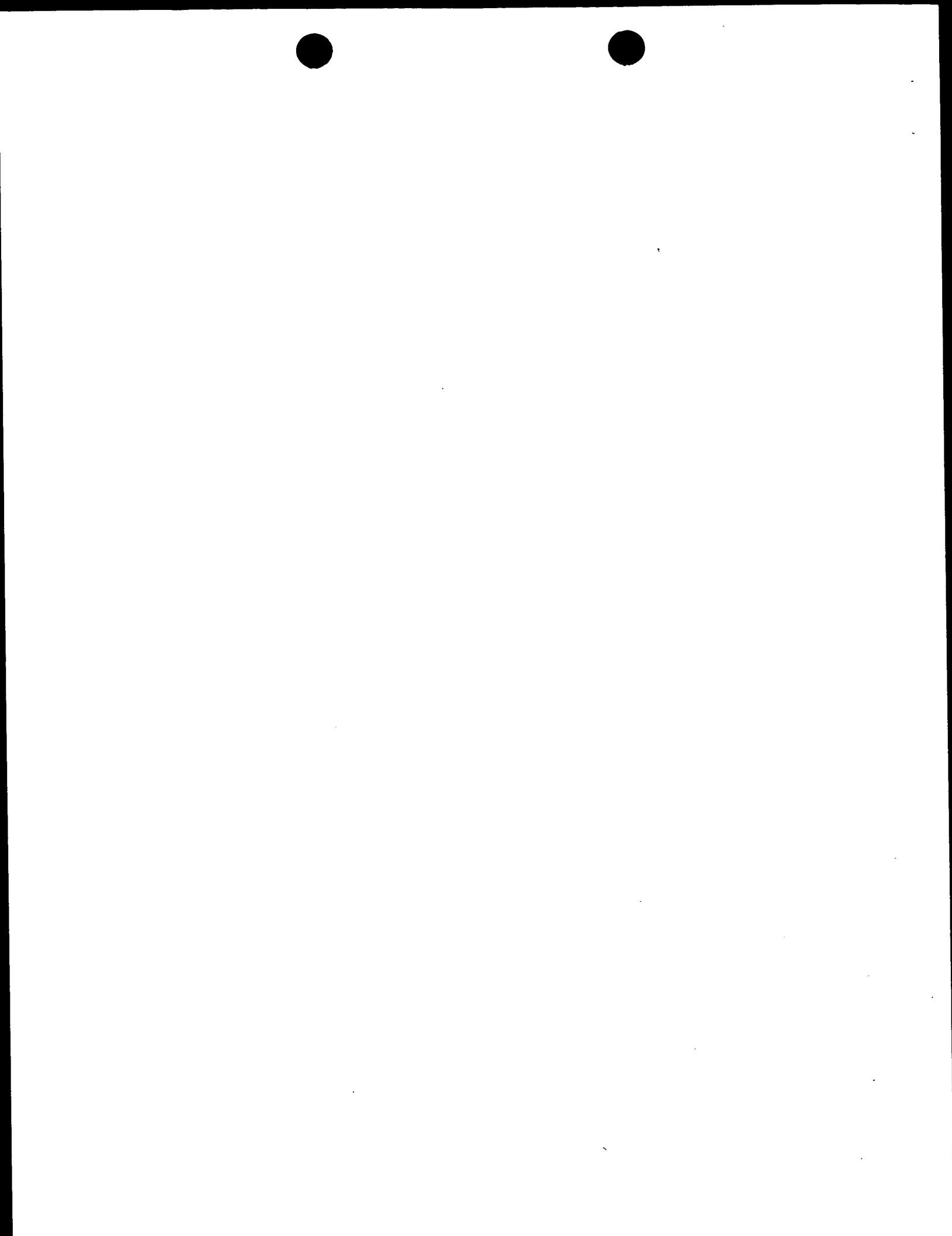
It is preferable to adjust the amounts of ingredients introduced and the manufacturing conditions 5 so that the final composition contains between 2 and 25 % and more preferably between 4 and 15 % of rubber.

In the following examples, the structure and the properties of the compositions obtained were determined by the following techniques:

10 . Izod impact strength on an unnotched bar:  
179/1D standard,

. molecular mass of the polystyrene: the polystyrene is extracted from the high-impact polystyrene with methyl ethyl ketone and its molecular 15 mass is measured by gel permeation chromatography (GPC). In Table 1, M<sub>w</sub> represents the weight-average molecular mass of the polystyrene, M<sub>n</sub> represents the number-average molecular mass of the polystyrene and M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> represents the ratio of the weight-average 20 molecular mass to the number-average molecular mass of the polystyrene,

. level of polybutadiene in the compositions:  
NF standard T 51-007,  
. melt index: ISO standard 1133,  
25 . mean size of the rubber nodules and distribution of the sizes of the nodules: sedimentary



particle size determination (capa 700), after dissolving in methyl ethyl ketone.

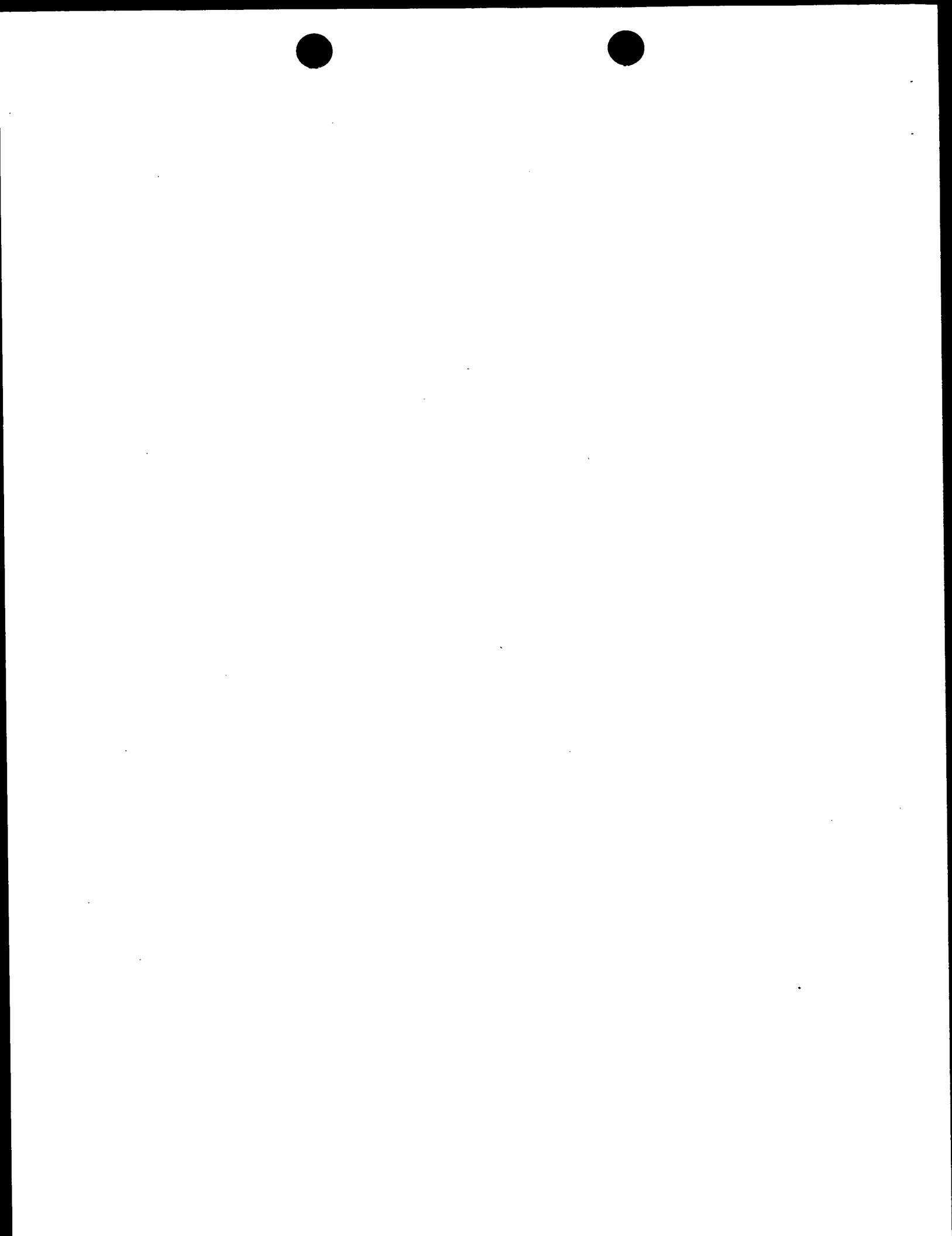
In Table 1, "mono" means that the distribution of the sizes of the nodules is monomodal.

- 5 In Table 1, "bi" means that the distribution of the sizes of the nodules is bimodal.

Example 1 (comparative)

7360 g of styrene, 160 g of a plasticizing oil of Primol 352 trademark marketed by the company Esso, 8 g of an antioxidant of Irganox 1076 trademark marketed by the company Ciba and 480 g of a polybutadiene of BR 1202 G trademark marketed by the company Shell, the last product exhibiting a weight-average molecular mass of 287,000 and a viscosity at 15 25°C at 5 % by weight in styrene of 160 centipoises, are introduced at room temperature into a 15-litre stainless steel reactor equipped with a stirrer system and a temperature control.

After the polybutadiene has completely dissolved, the solution is thermally polymerized, the temperature being raised to 130°C in 30 min, the reaction mixture then being left for 1 hour and 30 minutes at this temperature, the temperature then being raised from 130 to 150°C in 15 minutes and the 25 reaction mixture being left for 55 minutes at 150°C. The contents of the reactor are then transferred into a devolatilizer at 210°C under a vacuum of 25 millibars



for approximately 10 minutes. The properties of the composition thus obtained are shown in Table 1. The distribution of the sizes of the nodules is represented in Figure 1, expressed as % by volume of nodules as a  
5 function of the diameter of these nodules.

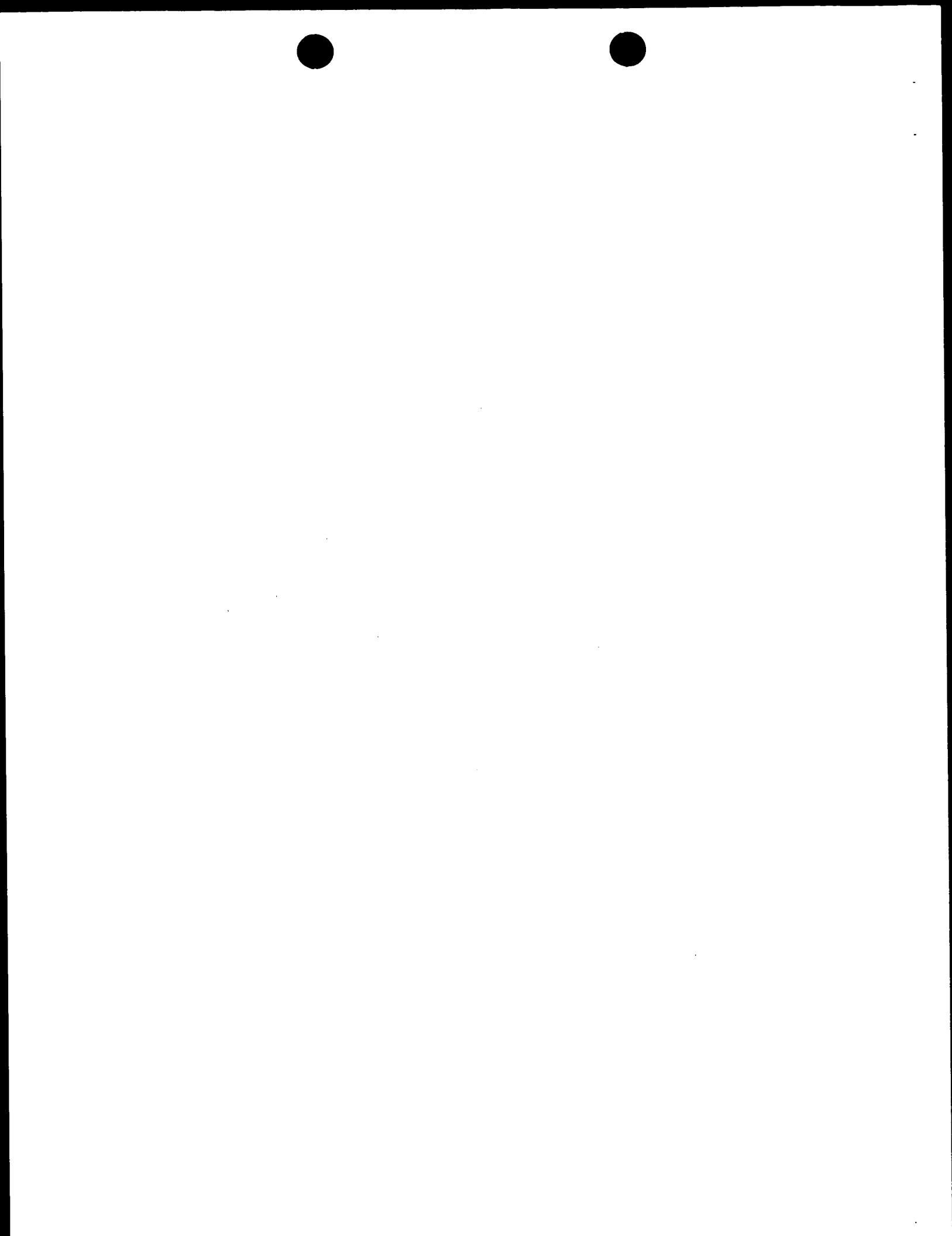
Example 2

The procedure is as in Example 1, except that 0.8 g of 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (Tempo) is added just before heating. The properties of the  
10 composition thus obtained are shown in Table 1. The distribution of the sizes of the nodules (% by volume) is represented in Figure 2.

Example 3

The procedure is as in Example 2, except that  
15 2.4 g of Tempo are introduced in place of the 0.8 g.

The properties of the composition thus obtained are shown in Table 1. The distribution of the sizes of the nodules (% by volume) is represented in Figure 3.



Example 4 (Comparative)

The procedure is as in Example 1 but with the following amounts of the ingredients:

5	. styrene:	7600 g
	. Plasticizing oil Primol 352:	160 g
	. Antioxidant Irganox 1076:	8 g
	. Polybutadiene BR 1202 G	240 g

The properties of the composition thus obtained are shown in Table 1. The distribution of the sizes of the nodules (% by volume) is represented in 10 Figure 4.

Example 5

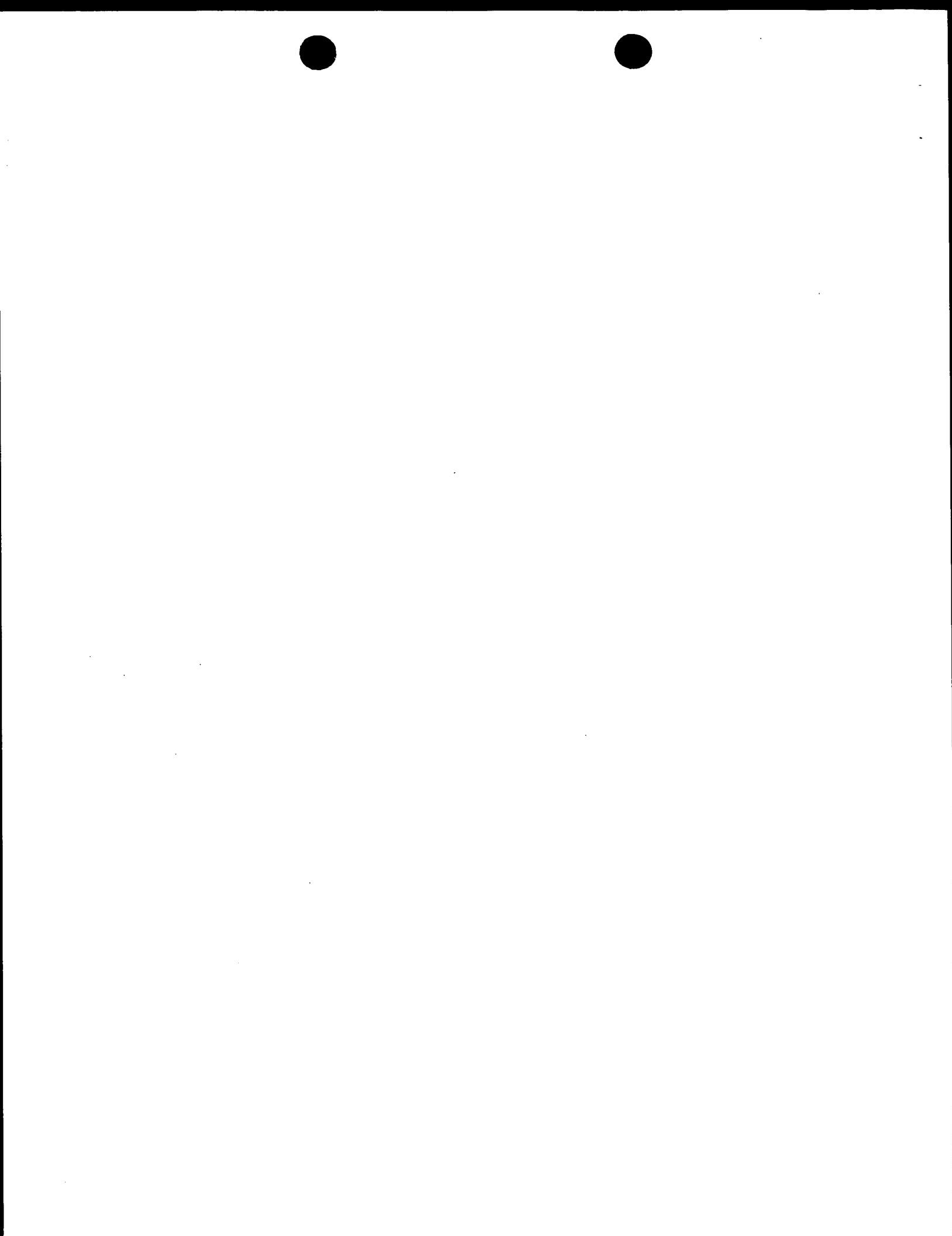
The procedure is as in Example 4, except that 0.4 g of Tempo is introduced just before heating. The 15 properties of the composition thus obtained are shown in Table 1. The distribution of the sizes of the nodules (% by volume) is represented in Figure 5.

Example 6

The procedure is as in Example 5, except that 20 0.8 g is introduced in place of the 0.4 g of Tempo. The properties of the composition thus obtained are shown in Table 1. The distribution of the sizes of the nodules (% by volume) is represented in Figure 6.

Example 7

25 The procedure is as in Example 5, except that 1.2 g are introduced in place of the 0.4 g of Tempo. The properties of the composition thus obtained are



shown in Table 1. The distribution of the sizes of the nodules (% by volume) is represented in Figure 7.

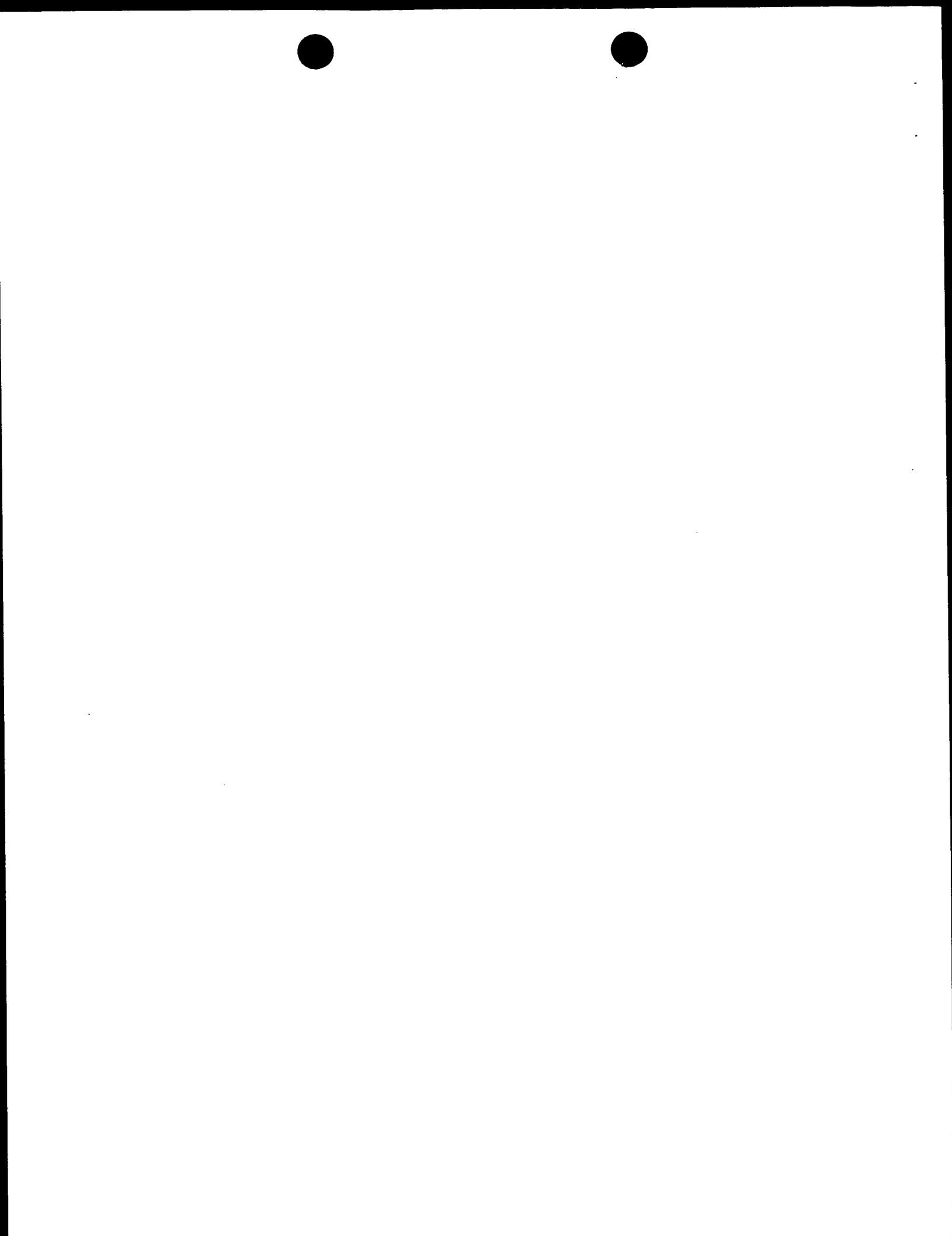


TABLE I

	UNIT	EXAMPLE 1 (comp.)	EXAMPLE 2	EXAMPLE 3	EXAMPLE 4 (comp.)	EXAMPLE 5	EXAMPLE 6	EXAMPLE 7
Amount of Tempo in the polymerization with respect to the amount of styrene charged	ppm	0	109	326	0	53	105	158
Properties of the final composition	Level of polybutadiene	% by weight	7.3	7.6	7.7	4.3	4.1	4.3
	Mean size of the nodules	mm	1.07	1.46	3.8	0.84	1.07	1.27
	Distribution of the sizes of the nodules	Mono., Bi.						1.37
Mw		261,000	215,000	151,000	230,000	211,500	203,000	197,000
Mn		110,000	87,000	73,000	89,000	82,000	81,000	79,500
Mw/Mn		2.4	2.4	2.1	2.6	2.6	2.5	2.5
Melt index	g/ 10 min	3.5	7	40	4.5	7.5	8.5	10.5



Izod impact strength	kJ/m <sup>2</sup>	50	>70	<10	31	48	61	>70
----------------------	-------------------	----	-----	-----	----	----	----	-----



## CLAIMS

We claim:

- 5 1. A process for the manufacture of a composition comprising a vinylaromatic polymer and a rubber, the said process comprising a polymerization stage in the presence of at least one vinylaromatic monomer and at least one rubber, characterized in that a stable free radical is present during  
10 the polymerization stage.
2. The process according to Claim 1, wherein the stable free radical is present in the polymerization mixture in the proportion of 1 to 1000 ppm with respect to the vinylaromatic  
15 monomer.
3. The process according to Claim 2, wherein the stable free radical is present in the polymerization mixture in the proportion of 10 to 250 ppm with respect to the vinylaromatic  
20 monomer.
4. The process according to Claim 1, wherein the stable free radical comprises an =N-O' group.
- 25 5. The process according to Claim 1, wherein the mixture of the polymerization stage comprises a polymerization initiator.
6. The process according to Claim 1, wherein the mixture  
30 of the polymerization stage comprises per 100 parts by weight of the vinylaromatic monomer  
2 to 35 parts by weight of the rubber, and  
0 to 15 parts by weight of a solvent.
- 35 7. The process according to Claim 6, wherein the solvent is ethylbenzene.



8. The process according to Claim 5 wherein the amount of polymerization initiator is 50 to 2000 ppm with respect to the vinylaromatic monomer.

5 9. The process according to Claim 8, wherein the polymerization stage is carried out between 50°C and 200°C.

10. The process according to Claim 9, wherein the polymerization stage is carried out between 90°C and 160°C.

10

11. The process according to Claim 1, wherein the polymerization stage is carried out in the absence of a polymerization initiator and between 100°C and 200°C.

15

12. The process according to Claim 11, wherein the polymerization stage is carried out between 110°C and 160°C.

13. The process according to Claim 1, wherein the rubber is a polybutadiene.

20

14. The process according to Claim 1, wherein the vinylaromatic monomer is styrene.

25

15. The process according to Claim 1, wherein the stable free radical is 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy.

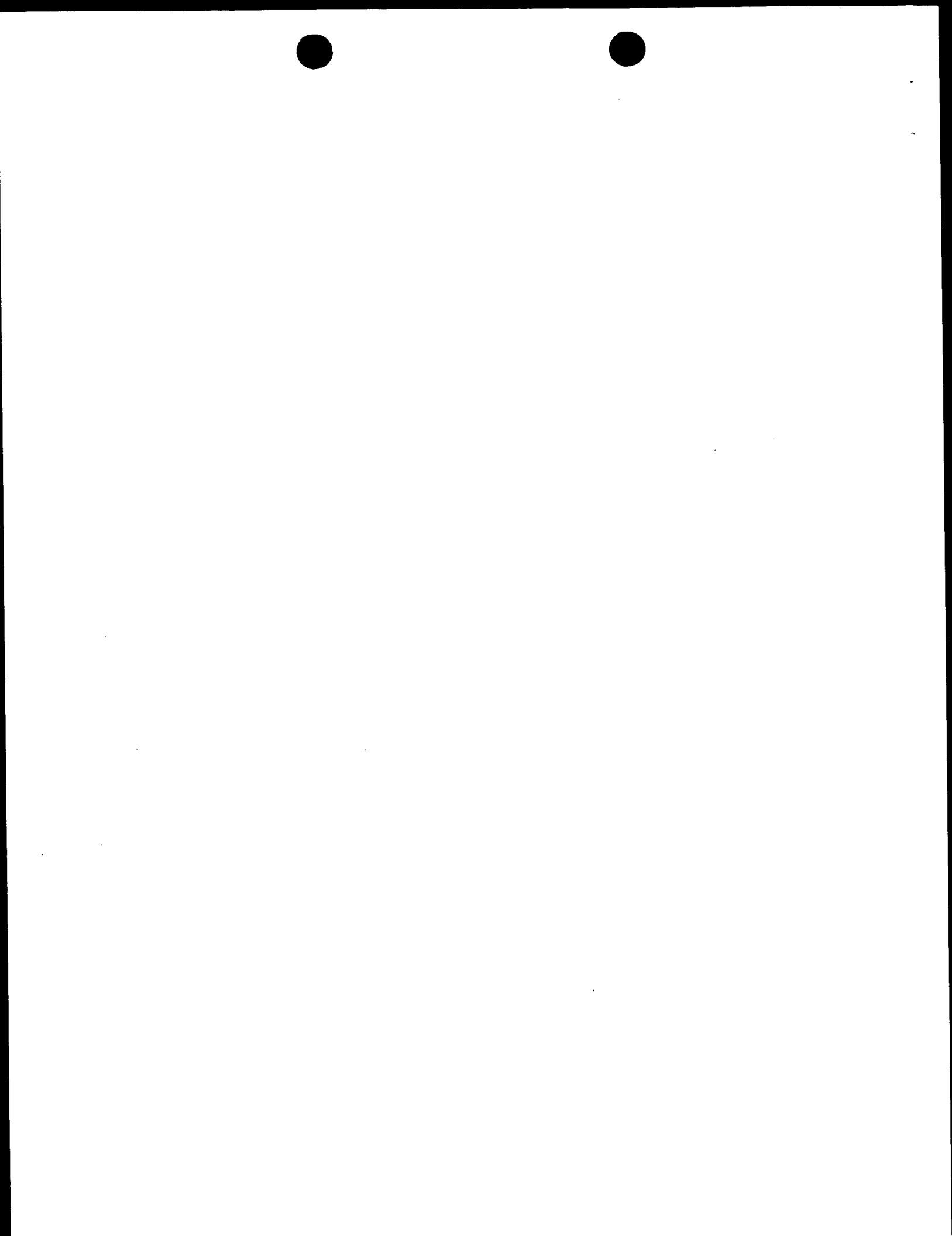
16. The process according to Claim 1, wherein the vinylaromatic monomer is styrene,  
the rubber is a polybutadiene,

30

the stable free radical is 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, and

the polymerization stage is carried out between 110°C and 160°C.

35



ABSTRACT

5

PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF A COMPOSITION  
COMPRISING A VINYLAROMATIC POLYMER AND A RUBBER  
BY POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF A  
STABLE FREE RADICAL

10

The present invention relates to a process for the manufacture of a composition comprising a vinylaromatic polymer and a rubber, wherein the polymerization stage is 15 carried out in the presence of a stable free radical in a polymerization mixture. The presence of the stable free radical in the polymerization mixture makes its possible to increase the melt index and to influence the size of the rubber nodules in the final composition by generally 20 increasing the fraction, by volume, of the rubbery phase and by widening the distribution of the size of these nodules. This is reflected by an improvement both in the melt index and in the impact strength of the final composition, which makes the latter an ideal composition for injection molding.

25

30

35



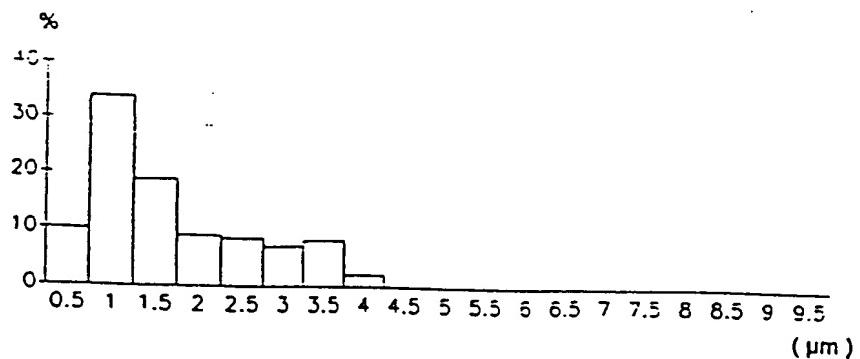
Plate 1/3

Figure 1

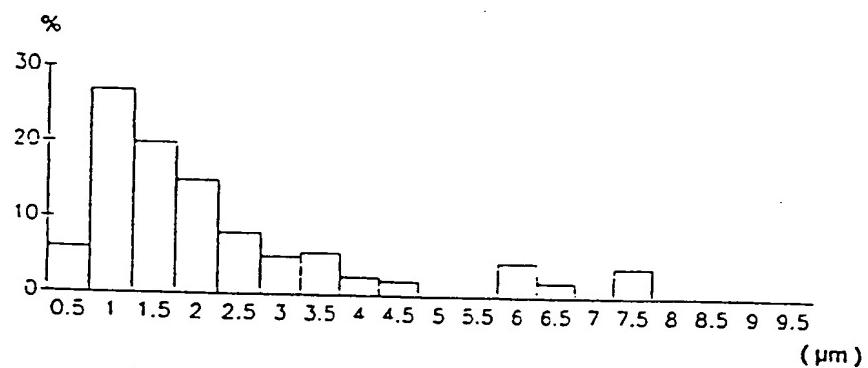


Figure 2

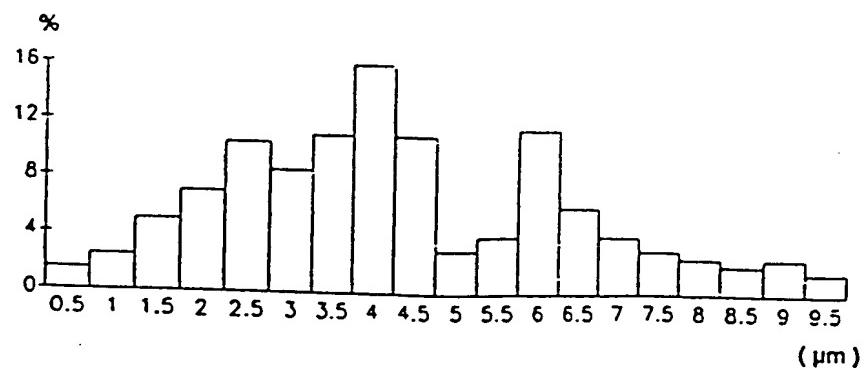


Figure 3



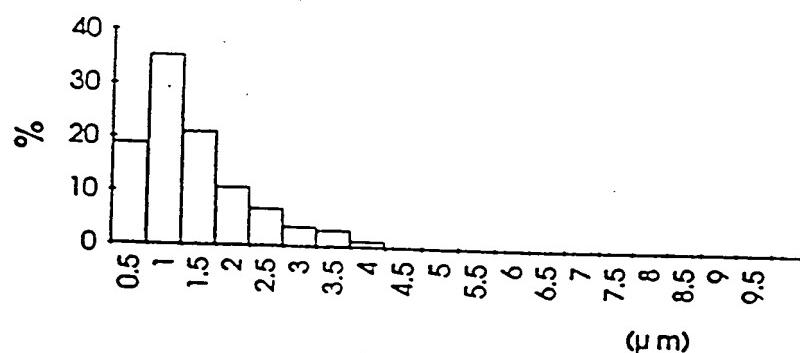
Plate 2/3

Figure 4

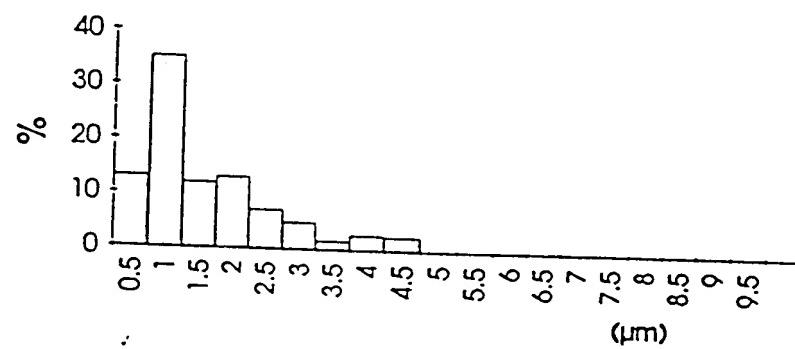


Figure 5

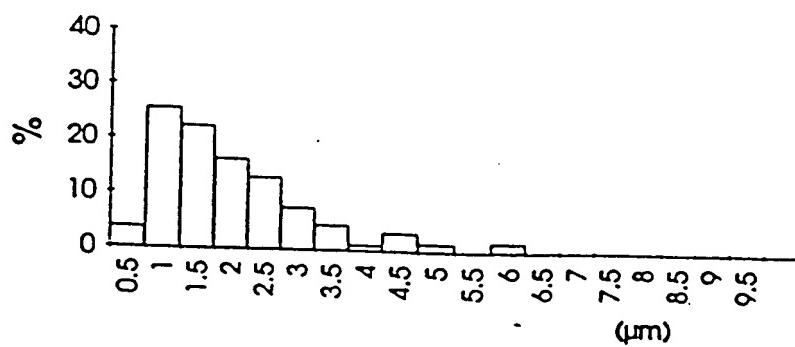


Figure 6

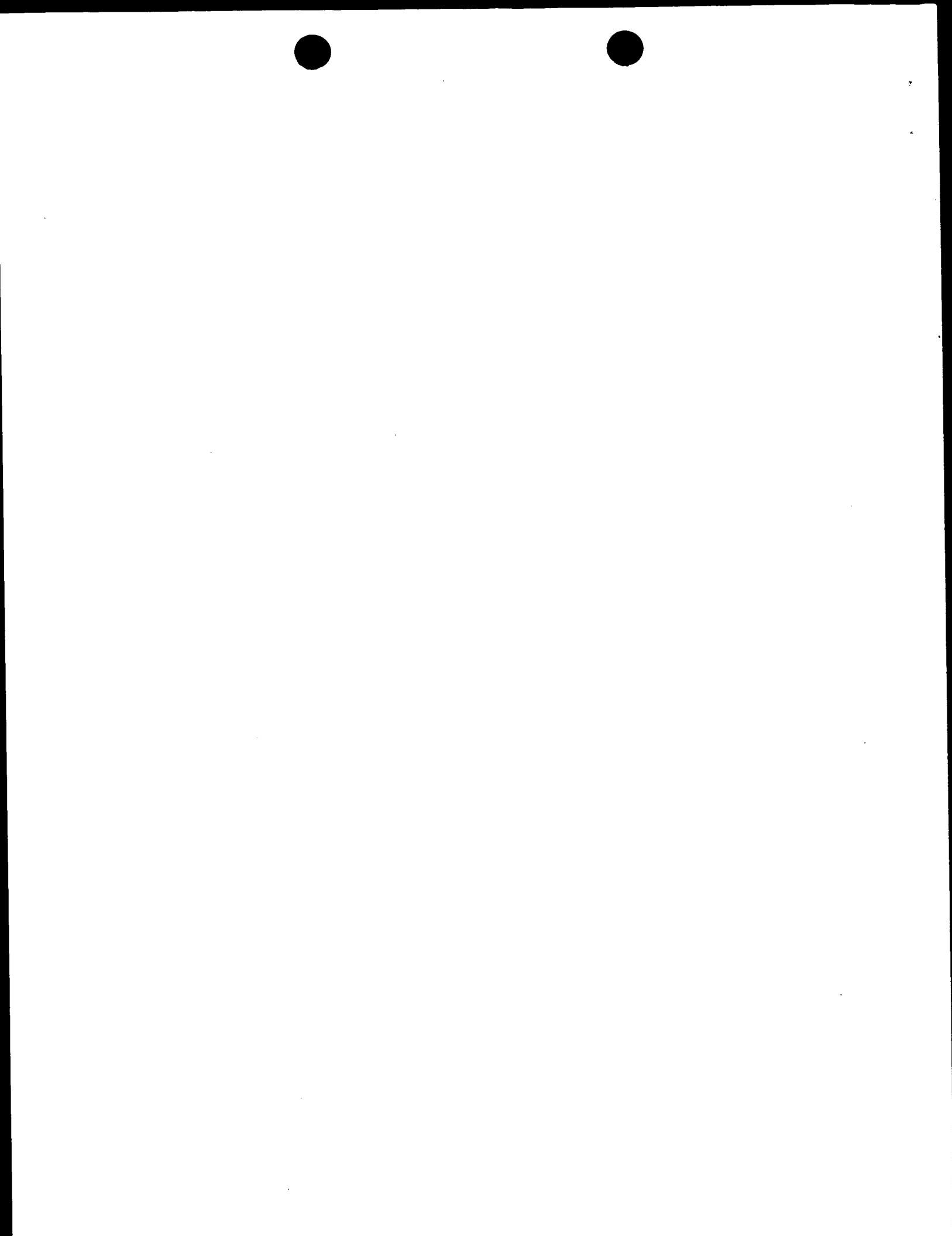


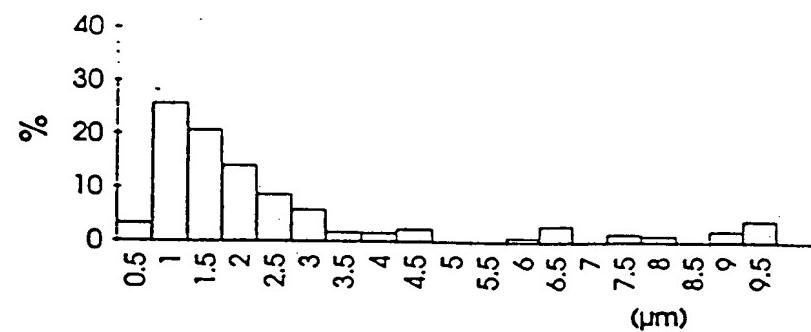
Plate 3/3

Figure 7

